

Title	低次元電子系の物性：有機導体をめぐる話題
Author(s)	鹿児島, 誠一
Citation	物性研究 (1993), 59(4): 447-492
Issue Date	1993-01-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/95025">http://hdl.handle.net/2433/95025</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

---

講義ノート

---

# 低次元電子系の物性

## — 有機導体をめぐる話題 —

東京大学 教養学部  
鹿児島 誠一

(1993年1月27日受理)

### 目次

1. はじめに	448
2. 有機導体の伝導帯	448
3. パイエルス不安定性と CDW , SDW	451
4. CDW の運動	454
5. 最近の話題—低次元フェルミ面のトポロジーと電子の運動—	460

# 1 はじめに

日本、英国の化学者達が1940年代から1950年代の半導体開発を機に、分子性物質半導体の合成に着手した。原子種を数ではるかにうわまわる分子に無限の可能性をみただけからである。

その可能性は分子の内部構造にあった。数種の原子からなる分子は原子の個性をなくした分子独自の電子状態をもっている。分子軌道と呼ばれるその状態には、分子の構造を反映した、指向性の強い $\pi$ 結合や $\sigma$ 結合などがある。その個性を、つまり特定の方向に向けた望み通りの応答を特定の分子から取り出せはしないかと考えた訳である。さらに、原子種を変えれば分子軌道内の電荷やスピンの状態を変え得るだろう。ならばきっと新しい特性が見出せるに違いない。科学はまず化学者を引き込んだのであった。

金属の超伝導状態を解き明かした B.C.S. 理論では、金属内の格子がひずんで電子間に生じる引力が原因で、電子対が金属内を電場方向にずりりと走ることができる。通常の超伝導体では、構成原子が金属電子の起源でもあり、同時に電子間引力の起源ともなっている。では、その引力を異なった起源に求めることはできはしないか。超伝導転移温度  $T_c$  の上昇に結びつくこの疑問に、漠然とではあるものの、答えたのが実は分子性物質であった。分子性物質は内部構造を持った巨大原子とでもいうべき分子が結晶を構成している。電子間引力の起源を側鎖分子にもたせ、電子対をその間にある分子軌道内に走らせる。そこに、物理学者が引き込まれたのである。

こうして、1970年 TTF の合成が実現し、1973年 TTF-TCNQ(tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) の単結晶が完成、同年ゆらぎによる高温超伝導が提案されたのである。およそ30年にして、ようやく日の目を見た有機導体の歴史は化学と物理の密接な協力の下に築かれた。これは合成金属 (Synthetic Metals) と呼ばれる金属の歴史といっても過言ではない。

## 2 有機導体の伝導帯

### 2.1 低次元導体の絵説き

まず、一次元性を説明する。ビニール被膜で覆われた銅線を考える。巨視的には一方向に見えるその銅線は、原子から見れば三次元空間である。そこで、その束を両側から限り

なく引き伸ばし、一原子層がビニール層で囲まれるようにする。すると、ビニールは絶縁体であるので、電子は銅原子の列に沿って一方向に流れるであろう。これが一次元性の概略である。そのような系の例として、実際、絶縁性の側鎖ではさまれた白金の一次元鎖を持つ物質が得られている。

では、この系の伝導性はどのように考えることができるのであろう。有機導体では、原子軌道から、まず分子軌道を作り、そこから出発するバンド理論がその解答を与えてくれる。

## 2.2 バンドの形成

金属のあらすじは、同種原子の最外殻電子雲が原子間距離を短くするにつれて重なりを持ち、そこを電子が動くというふうである。しかし、量子力学はより正確な説明を与えてくれる。孤立した二つの同一原子の電子軌道を近づけると、二つのエネルギー準位に分裂し、エネルギーギャップを持つことになる。さらに、多数の同一原子をブロッホのいう並進対称性を持たせて近づければ、その数に応じた準位をより小さなエネルギーギャップをもって生じさせることになる。巨視的な量が  $10^{23}$  個程度の原子からなっていることから考えれば、各準位間のエネルギーギャップは無限小とみてよいだろう。すると、各準位は連続的な分布と見えるはずであり、そうしたエネルギー準位が結晶全体にわたって広がった状態中を電子が動く訳である。

それでは、このバンド理論に立って一次元有機伝導体の TTF-TCNQ を考察してみよう。残念ながら、三種の原子に属する最外殻電子軌道、C の  $2s^1 2p^3$ 、N の  $2s^2 2p^3$ 、及び S の  $3s^2 3p^4$  を用いて第一原理からバンド計算を行うことは、現在の計算機技術をもってしても無理なようである。しかしながら、科学はそうした時に近似を行うことを知っている。分子軌道法という化学者がよく用いるその近似を次に説明しよう。

## 2.3 原子軌道と分子軌道

代表的な一次元有機伝導体の TTF-TCNQ は図 1 (a) のように二つの分子が分子間力で結ばれた分子性結晶である。数種の原子がしっかりとスクラムを組んだ分子があたかも巨大原子のように見え、その“巨大原子”が分子間力という力の下に結晶を作っているのである。とすれば、“巨大原子”の最外殻電子軌道はもはや構成原子 (C, N, S, H) の最外殻電

子軌道 (s 軌道や p 軌道) の性格を失っているはずである。先にバンド理論で説明した通り、分子内では数通りにエネルギーが分裂し、それぞれに対応した新しい混成状態が作られている。分子軌道法はそうした混成状態の中で、分子外に広がりを持った状態 ( $\sigma$  結合や  $\pi$  結合) を“巨大原子”の最外殻電子軌道に選ぶ。そして、通常バンド計算と同様の手続きを行う。これが分子軌道法に基づくバンド理論であり、以下の章で見るが、なんと定量的及び定性的に物理をうまく説明してくれるのである。ここにも再び、化学と物理の連携プレイが伺える訳である。

## 2.4 低次元性の起因

TTF 分子から TCNQ 分子へ電子が移動している TTF-TCNQ の一次元性は、巨大原子たる分子の形状と分子軌道の異方性に起因している。図 1 (b) から明らかなように、分子面に垂直に伸びた  $\pi$  軌道が、傾いた分子面のために重なりを持って結晶中に広がった状態を作り、b 軸方向に電気伝導を生む。こうした  $\pi$  電子系を一次元電子系にモデル化して話を進めていこう。

## 2.5 フェルミ面

格子間隔が  $b$  の  $N$  格子点からなる一次元鎖を考える。図 2 (a) のように格子点間の電子軌道の重なり  $t$  (transfer integral) を最隣接間のみで有限とする強束縛近似 (tight binding approximation) に基づくバンド理論を展開しよう。格子点あたりに、つまり TCNQ 分子あたりに電子が  $n$  個あるとすると、図 2 (b) のような電子のバンド描像が得られる。このバンドにスピンの自由度を考慮すると、 $n = 2$  でバンドがすべて電子で占有され絶縁体となり、 $0 < n < 2$  では図 2 (b) のようにバンドの占有が不完全で金属となる。そして、一次元系の場合には、 $n$  とフェルミ波数  $k_F$  との間に比例関係が成立する。

$$2 \frac{2k_F}{2\pi/L} = \frac{nL}{b}$$

$$k_F = \frac{\pi n}{2b} \quad (2.1)$$

ただし、 $L$  は系の長さで  $L = Nb$  である。また、状態密度  $D(E)$  はバンドの山と谷で  $E^{-1/2}$  に比例して発散する。これらのことが一次元電子系に特有な量となっている。

## 2.6 低次元性の特徴

前節では一次元電子系について説明したが、ここでは低次元系そのものに内在する物理の特徴について述べる。

金属相について考えよう。三次元系のある格子点に不純物ポテンシャルがあったとすると、伝導電子はそれを避けて通り得るために、金属相にたいした影響は与えない。しかし、なんらかの原因で二次元性が顕著になってくればその影響は強くなる。さらに一次元性を帯びてくれば金属相自身が不安定になってしまう。つまり、一方向にしか動き得ない伝導電子が一旦不純物ポテンシャルに捕まってしまうと、通り道がふさがれ電流が流れなくなるのである。系の次元が下がれば、物理量に対する不純物ポテンシャルの影響は一般に大きくなる。

また、低次元系ではあらゆる相が競合しているため、あるきっかけで特定の相が実現した場合でも、この相には不安定要素が多い。このことを、低次元系ではゆらぎが大きいと呼んでいる。

## 3 パイエルス不安定性と CDW,SDW

### 3.1 実験的に見たパイエルス不安定性

TTF-TCNQ のパイエルス不安定性によって生じた CDW(電荷密度波) 状態の実験結果を図 3 に示す。電気抵抗は温度を下げると最初は減少するが、 $T_c=53\text{K}$  を境に抵抗が増加、真性半導体の振る舞いをしている。一方、スピン帯磁率は  $T_c$  付近で急激に減少、0 に向かっている。このことから、金属-絶縁体転移を引き起こし、絶縁相でのスピン状態はスピン 0 の一重項状態を示している。このことを次節以降で詳しく説明していこう。

### 3.2 一次元電子系のパイエルス不安定性

一次元電子系に内在する特徴から出発しよう。自由電子系に仮想的に波数  $Q$  の弱い摂動ポテンシャル  $V(Q)$  がかったとする。当然、電子系にはそれに応じた密度波  $\rho(Q)$  が生じる。摂動論によれば、それらは次式で表現できる。

$$\rho(Q) = -V(Q)\chi(Q) \quad (3.1)$$

$$\chi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N_e} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) - f(E_{\mathbf{k}})}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \quad (3.2)$$

ただし、 $N_e$ は全電子数、 $E_{\mathbf{k}}$ は波数の自由電子のエネルギー、そして  $f(E_{\mathbf{k}})$  はフェルミの分布関数である。 $\chi(\mathbf{Q})$  は密度応答関数あるいは分極関数と呼ばれるが、この  $\chi(\mathbf{Q})$  の  $T = 0$  での振る舞いを系の次元に応じて図4に示す。図4から  $\chi(\mathbf{Q})$  は一次元の場合にのみ発散していることがわかる。つまり、 $Q = 2k_F$ の波数を持つわずかなポテンシャルがあるだけで一次元電子系のみが  $Q = 2k_F$ の密度波を作るというのである。これをパイエルス不安定性と名付けている。

電子密度の応答ではなく、今度は  $T = 0$  における電子系のエネルギーについて考えよう。波数  $\mathbf{Q}$  の周期ポテンシャルがあれば電子系は  $\mathbf{k} = \mathbf{Q}/2$  でエネルギーギャップを作って運動エネルギーの得をする。一方、この周期ポテンシャルを波数  $\mathbf{Q}$  を持つ格子系のひずみに選べば、ひずみ自体によって格子系はエネルギーの損をする。したがって、両者の和が最小になる様に全系の状態が決まる。実はその安定点は  $Q = 2k_F$ の状態、このとき電子系は図5のようにバンドギャップ  $2\Delta$ を持った状態へと転移している。

つまり、金属状態にある一次元自由電子系に電子-格子相互作用を考慮すると、独自のパイエルス不安定性が格子の周期ポテンシャルによって引き出され、系全体は  $Q = 2k_F$ の電子密度波と格子のひずみを共にもった絶縁体へと転移している訳である。この  $k_F$ は(2.1)式から電子数密度  $n$  で決定されることに注意してほしい。こうした金属-絶縁体転移をパイエルス転移と呼び、この二つの密度波の混成状態をCDW(電荷密度波)と呼んでいる。 $n = 2/3$ のときの古典的な描像は図6で与えられ、(2.1)式によって決定された  $k_F$ で表現できる新たな格子周期が生まれ、新しい格子点には電子が二個( $\uparrow$  スピン と  $\downarrow$  スピン)存在している。

実際に観測された TTF-TCNQ のCDWからは、 $n = 0.590$ と見積もられ、新たな格子周期は(2.1)式からもとの格子周期  $b$ の有理数倍では表現できない、不整合(incommensurate)な周期へ変化している。そして、スピン状態が一重項とよく似た状態であることも予想できる。

### 3.3 コーン異常

図3の実験結果がCDWに伴う振る舞いであることを前節で説明した。しかし、このCDWは一次元系に固有のものであるため、そのゆらぎが大きい。そのゆらぎは $T_c$ 以上でCDWの前駆現象として現れ、具体的にはフォノンの異常が中性子非弾性散乱で検出された。これを次式で与えられるフォノンの分散関係を用いて説明しよう。

$$\Omega_{\mathbf{Q}}^2 = \omega_{\mathbf{Q}}^2 - \frac{2|g_{\mathbf{Q}}|^2 \omega_{\mathbf{Q}} N_e}{\hbar \Omega} \chi(\mathbf{Q}) \quad (3.3)$$

但し、 $\Omega$ は系の体積、 $g_{\mathbf{Q}}$ は波数 $\mathbf{Q}$ の電子-格子相互作用の強さを表わす。この式からわかるように、波数 $\mathbf{Q}$ を持つフォノン振動数 $\Omega_{\mathbf{Q}}$ は電子-格子相互作用を通じて電子密度 $\rho(\mathbf{Q})$ の影響を受け、生の振動数 $\omega_{\mathbf{Q}}$ より小さくなる。これは図7で見るようフォノンがソフト化することを示しており、コーン異常と呼んでいる。

また、 $\chi(\mathbf{Q})$ はある有限温度で発散するため、温度を下げていくとその温度で $\Omega_{\mathbf{Q}} \rightarrow 0$ へ行き $Q = 2k_F$ の静的なひずみが生じ、新しい格子周期を作ることになる。

### 3.4 フェルミ面のネスティング

フォノンのコーン異常は実は一次元特有のものではなく、二次元、三次元でも可能な現象である。それは当然ながら(3.2)式の $\chi(\mathbf{Q})$ の振る舞いによって決定され、(3.2)式の右辺の分母を0にするような $\mathbf{k}$ がその系でどのように分布するか強く依存する。

図8のように三次元 $\mathbf{k}$ 空間で一次元のフェルミ面を書くと、一枚の平面になっており、 $Q = 2k_F$ についてはその平面上すべてで分母が0になっている。つまり、フェルミ面の重なり(ネスティング)が完全で、コーン異常が確実に起こることになる。一方、二次元、三次元電子系については、フェルミ面の形状が特殊で、ある $\mathbf{Q}$ について重なり(ネスティング)が十分であれば、 $\chi(\mathbf{Q})$ に発散が生じてコーン異常が起こりうる訳である。



### 3.5 クーロン相互作用と SDW, $4k_F$ CDW

3.2 節で見た CDW は  $2k_F$  CDW と呼ばれ、電子間の相互作用は考慮していなかった。そこで、電子間の短距離クーロン斥力  $U$  と長距離クーロン斥力  $V$  がバンド幅  $W = 4t$  よりも十分大きい場合 ( $U \gg W, V \gg W$ ) を考える。このとき、電子は互いに避けあって新しい格子上に 1 個存在して、図 9 のような  $\lambda = 2\pi/4k_F$  の密度波  $4k_F$  CDW が生まれる。

一方、 $U$  のみが  $W = 4t$  よりも大きい場合 ( $U > W$ ) には、新しい格子に乗った  $\uparrow$  スピン電子密度波を、 $\downarrow$  スピン電子がポテンシャルとして感じることで、CDW と同様な SDW (スピン密度波) が生まれることがある。

## 4 CDW の運動

### 4.1 CDW の並進運動

パイエルス転移が起こると、フェルミ面上にバンドギャップが生じて真性半導体つまりは絶縁体になると考えられるが、実際には電流が流れる。これは電子密度の波と格子歪の波の混成波である電荷密度波 (CDW) が並進運動することによって電気伝導を担うためである。この電荷密度波を振幅  $\rho_1$ 、位相  $\phi(t)$  を用いて  $\rho_1 \cos(2k_F x + \phi(t))$  と表す。 $\phi(t)$  が時間的に変化することは電荷密度波が並進することに対応する。つまり電流密度  $j$  は次の式で表される。

$$j(x, t) = -e\rho(x, t)v \quad (4.1)$$

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi(t)) \quad (4.2)$$

ただし、 $e(>0)$  は素電荷、 $\rho_0$  は電子密度の平均値、並進速度  $v$  は  $v = -\dot{\phi}(t)/2k_F$  で与えられる。

### 4.2 整合性ロッキング

今まで格子点本来の周期的ポテンシャルを無視したジェリウム・モデル (jellium model) で考えてきた。電荷密度波の並進に対し、この周期ポテンシャルはどのようにきいてくる

のだろうか。

図 10(a) の様な整合 (commensurate) の場合、つまりポテンシャルの山や谷が合っている時、電流は流れにくい。一方図 10(b) の様な不整合 (incommensurate) の場合、つまりポテンシャルの山や谷がうまくかみ合っていない時、電流は流れる。

この訳を書こう。周期的ポテンシャルと電子密度の波との相互作用  $U(\phi)$  がたとえば次の様に  $\rho$  と  $V$  で展開できるとしてみよう。

$$\begin{aligned}
 U(\phi) &= \sum_{m,n} \alpha_{mn} \int \rho^m(x, \phi) V^n(x) dx \\
 &= \sum_{m,n} \alpha_{mn} \int \left\{ \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi(t)) \right\}^m V^n(x) dx \\
 &= \sum_{m,n} \alpha'_{mn} \int \cos\{m(2k_F x + \phi)\} V^n(x) dx \\
 &= \sum_{m,n} \alpha''_{mn} \int \cos\{m(2k_F x + \phi)\} \cos(na^* x) dx
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

ただし  $V(x)$  は格子点の作る周期ポテンシャル、 $\rho(x, \phi)$  は電子密度、 $\phi$  は電荷密度波の位相つまり位置を表す。 $\alpha_{mn}$  は相互作用の  $m, n$  次の展開係数であり  $\alpha'_{mn}$ 、 $\alpha''_{mn}$  は余分な因子を含めている。(4.3) 式の最後の式はポテンシャル  $V(x)$  が格子間隔  $a$  の周期関数で、フーリエ展開した時、波数  $2\pi/a = a^*$  の成分  $V_0 \cos(a^* x)$  が大きいと近似して ( $V(x) \approx V_0 \cos(a^* x)$ ) 得た。よって図 10(b) の  $a^*/2k_F$  が無理数の時に限って、この相互作用の  $U(\phi)$  はゼロとなり、電荷密度波は自由に動ける訳である。

図 10(a) の  $a^*/2k_F$  が有理数の時、この相互作用の  $U(\phi)$  は  $\phi$  により振動する値を持つ。すると  $U(\phi)$  の極小の点に電荷密度波の位置を表す  $\phi$  が来る。したがって山の高さを越えるだけの電場を加えない限り電流は流れない。これを整合性ロッキング (commensurability locking) と呼んでいる。

-注意-

$a^*/2k_F$  が有理数であっても単純な整数比で表せないとき、 $m, n$  が大きいので高次の相互作用項となる。高次相互作用項は電子の運動エネルギーや熱振動と比べて無視できるので、そうした系は不整合 (incommensurate) と同様に振舞い電流が流れることになる。

図 11, 12 に整合性ロッキングについての実験結果を示す。2.3 節で見たように TTF-TCNQ は低温で電荷密度波 (CDW) 状態となるが、図 12 より圧力をかけると、14~15K bar において、 $2k_F/b^* = 1/3$  を持つ整合 (commensurate) な波数となる。図 11 より分かるよう

にこの圧力で電気伝導度が下がりはじめ整合性ロッキングが起きている。

### 4.3 不純物ピン止め

一般に結晶の中には不純物があり、電子と不純物との相互作用があると、電荷密度波がピン止めされることについて説明する。例えば、その不純物と電荷密度波の間に引力が働けば、電子密度の高い所が不純物の位置に固定される。そこへ弱い外場を加えた時は、不純物のポテンシャルの効果の方が強いため、一次元の集団運動は生じない。つまり不整合の場合であっても不純物によって電流が流れない時がある。これを不純物ピン止め (impurity pinning) と呼んでいる。

### 4.4 CDW における位相の役割

電荷密度波の並進に対する運動方程式を考えよう。空間的に一様な運動、つまり電荷密度波を剛体と見なすことにする。すると波の位置を表す位相 $\phi$ についてのみ考えればよい。この $\phi$ に対する運動方程式は次のようになる。

$$\frac{\rho_0 m^*}{2k_F} \ddot{\phi} + \frac{\rho_0 m^*}{2k_F} \Gamma \dot{\phi} + 2k_F \frac{d}{d\phi} U(\phi) = -e\rho_0 E \quad (4.4)$$

ただし  $m^*$  は電荷密度波を作る電子の有効質量、 $\rho_0$  は平均電子密度、 $E$  は外部電場、 $U$  は不純物ピン止めや整合性ロッキング、鎖間相互作用によるポテンシャル、 $\Gamma$  はフォノンとの相互作用による減衰定数である。これはポテンシャル  $U(\phi)$  と外場  $E$  と摩擦力  $(\rho_0 m^*/2k_F)\Gamma\dot{\phi}$  を受ける質量  $m^*$  の質点系と同等である。ポテンシャルは  $2\pi$  の周期性を持つから、次のように近似できる。

$$\ddot{\phi} + \Gamma \dot{\phi} + \omega_0^2 \sin(\phi) = -\frac{2k_F e}{m^*} E \quad (4.5)$$

(4.5) 式から図 13 のようなしきい電場  $E_T$  があり、そのしきい電場を越えると振動電流が流れ出すことがわかる。この電流の振動を狭帯域雑音 (narrow band noise, NBN と略記) と呼んでいる。またこの振動数  $f$  は次式で与えられる。

$$f = \frac{v_{CDW}}{\lambda} \quad (4.6)$$

ただし  $f$  は NBN の振動数、 $v_{CDW}$  は CDW の並進速度、 $\lambda$  は CDW の波長である。

このように、(4.5) 式から整合性ロッキング (commensurability locking) や不純物ピン止

め (pinning) が起きている時の電流の振る舞いが理解できる。

(4.4) 式では電荷密度波を剛体と見なした。今度は電荷密度波が変形する場合について考えてみる。つまり無限自由度の場の量  $\phi(x)$  に対する力学として考える。変形による歪のエネルギーは  $(\nabla\phi(x))^2$  に比例し、その比例定数を  $(\rho_0 m^*/2k_F)v^2$  とする。すると運動方程式は (4.5) 式に  $-v^2\nabla^2\phi(x)$  が付け加わる。

$$\ddot{\phi} - v^2\nabla^2\phi + \omega_0^2 \sin(\phi) = -\frac{2k_F e}{m^*} E \quad (4.7)$$

$v$  は後で出てくる位相変調の波 (phason) の速さを表している。外部電場がない、 $E = 0$  とした (4.7) 式はサイン・ゴルドン (Sine-Gordon) 方程式と呼ばれている。

$$\ddot{\phi} - v^2\nabla^2\phi + \omega_0^2 \sin(\phi) = 0 \quad (4.8)$$

この方程式は次式の孤立波 (soliton) の解を持つことが分かっている。<sup>1)</sup>

$$\phi(x) = 4 \arctan \left[ \exp \left\{ \pm \frac{\omega_0}{\sqrt{v^2 - u^2}} (x - ut) + c_2 \right\} \right] \quad (4.9)$$

ただし  $u$  は孤立波の速度である。位相孤立波 (phase soliton) と呼んでいるこの波の様子を図 14 に示す。この時電子密度は

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \rho_0 + \rho_1(x) \cos(2k_F x + \phi(x, t)) \\ &= \rho_0 + \rho_1(x) \cos\{(2k_F + \nabla\phi(x_0, t))(x - x_0) + 2k_F x_0 + \phi(x_0, t)\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

(4.10) 式の下式は  $\phi(x)$  を  $x_0$  のまわりでテーラー展開して一次の項までとった。 $x_0$  の近傍のみ見ると、局所的に波数が  $2k_F$  から  $2k_F + \nabla\phi(x_0, t)$  に変わったと見ることができる。電子は 1 波長ごとに 2 個入っているから電子密度は次式の様に書ける。

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho = \frac{2k_F + \nabla\phi}{2\pi} 2 \quad (4.11)$$

ただし  $\rho_0$  は位相変調が無い時の平均電子密度、 $\rho$  は位相変調がある時の局所的電子密度、 $\delta\rho$  は  $\rho$  の  $\rho_0$  からのずれである。 $\rho_0 = 2k_F/\pi$  より次式が導ける。

$$\delta\rho = \frac{\nabla\phi}{\pi} \quad (4.12)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta \rho = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\nabla \phi}{\pi} = \pm 2 \quad (4.13)$$

これらは、1 個の位相孤立波が  $\pm 2e$  の電荷を持っていることを示しており、 $-2e$  の電荷を持つものをソリトン (又は  $\phi$  粒子)、 $+2e$  の電荷を持つものを反ソリトン (又は反  $\phi$  粒子) と呼んでいる。これらも電流を担うことができる。

ここまでは、孤立波の解のみを扱ったが、(4.8) 式は非線形方程式なので一般には解析的に解けない。これを有限な多自由度の連成回転振子で近似して解くことも行われている。

#### 4.5 CDW のすべり運動 (スライディング)

NbSe<sub>3</sub> は図 15 の様な  $b$  軸方向に高い電気伝導のある無機一次元伝導体である。 $b$  軸方向の電気抵抗の温度変化を図 16 に示す。温度 144K と 59K で二度もパイエルス転移を起こしている。これは電子系の二次元や三次元性のためである。大きな電場をかけると破線のグラフになる。これは電荷密度波 (CDW) がしきい電場 (0.1 V/cm 程度) 以上の電場で並進運動し、電流を運ぶことを示している。図 17 は狭帯域雑音 (narrow band noise) の実験結果である。図 17 の一番上の線はしきい電場より低くスライディングが起きていない。つまり回路や測定機による雑音である。下の線に行くほど電場は強くなっている。しきい電場より大きい電場のグラフでは、ある周波数の整数倍でピークを持つ特性周波数が見られる。これは、周期的な振動電流が流れていることを示す。電場が強いほどスライディング速度  $v_{CDW}$  は大きいから (4.6) 式  $f = v_{CDW}/\lambda$  よりこの特性周波数が大きくなる。

図 18 は、K<sub>6</sub>Mo<sub>20</sub>O<sub>60</sub> (モリブデン・ブルーブロンズ) の結晶構造で、これも  $b$  軸方向に高い電気伝導のある無機一次元導体である。図 19 はパイエルス転移温度以下での  $b$  軸方向の電流特性グラフである。しきい電圧以上の電圧がかかると電荷密度波 (CDW) の並進運動が起き、微分抵抗が下がることが分かる。

図 19 を見ると、電流を入れていく時とぬいていく時で微分抵抗にヒステリシスがあるのでその理由を考えてみよう。不純物の相互作用により極小のエネルギー状態は幾つかできる。つまり準安定な状態 (電荷密度波のピン止め配置に関する多重安定状態) が幾つも存在している。電圧を加えていくと、不純物のまわりで電荷密度波が変形する。そして電圧を取り除いていくと、歪みを持ったままスライディングが止まる。つまりある準安定状態から別の準安定状態に移る訳である。このようにしてヒステリシスは起こり、このことをパルス電圧を加えて見たのが図 20 である。黒い所は歪みが分極として残っていること

を示し、少しずつ減っているのは熱振動などにより、もっと低いエネルギーの準安定状態へ移っていくためである。

学習効果という奇妙な現象もある。定電流パルスを一一定間隔で与え続ける。すると CDW の並進運動により振動電場が生じる。その時パルス幅によらず、パルスの切れる所では必ず電場が下がる向きに終わる。これはパルスの切れる所をあらかじめ知っていて因果律に矛盾するように見えるが、先行する何回かの繰り返しパルスがあって初めてパルスの切れ目が記憶されているのである。つまりパルス幅を学習して電場を下げるように終わっているのである。図 21 のグラフが学習していく過程を示す。これはパルス幅  $600\mu\text{s}$  のパルスを 50 個与えた後、パルス幅  $1000\mu\text{s}$  のパルスを与えたものである。 $N = 1$  の時は前のパルス幅で電圧が下がっているが  $N$  を増やすと変化した後のパルス幅で電圧が下がるようになる。電荷密度波が進んだ距離で考えると、(4.1) 式より、

$$l = \int_0^T dt v_{CDW} = \frac{1}{-eN_e} \int_0^T dt j_{CDW}(t) \quad (4.14)$$

電荷密度波は安定な所で止まるので、 $l$  は波長の整数倍になる。電荷密度波はグラフの山の数だけ進んでいることが分かる。しかしパルスの切れる所で電場が下がる理由はよく分かってない。

## 4.6 SDW について

今までは電荷密度波 (CDW) を考えてきた。スピン密度波 (SDW) も同様にスライディング、ピン止め現象が起こる。ただし、スピン密度波は電荷が一樣であるので不純物によるピン止めについてはよく解っていない。

$(\text{TMTSF})_2\text{X}$  (tetramethyltetraselenafulvalene) は図 22 の様な結晶で、 $a$  軸方向に高い電気伝導度のある一次元系である。これは低温でスピン密度波状態となる。図 23 は  $\text{X}$  が  $\text{NO}_3$  の時の電気伝導度-電圧のグラフである。スピン密度波が起きた低温 ( $6\text{K}, 4.2\text{K}, 2.5\text{K}$ ) では、オーム則からはずれて非線形伝導の振る舞いをしている。これはピン止めされたスピン密度波が高電場ではスライディングを起こしていることを示している。 $\text{X}$  が  $\text{ClO}_4$  の時も、同様に非線形伝導の振る舞いをしている。<sup>8)</sup>

## 4.7 位相フォノンの理論

今までやってきた位相の運動を今度は素励起であるフォノンの振る舞いとして調べてみよう。3-3節で見たように、 $2k_F$ の波数を持ったフォノンはコーン異常を示し、パイエルス温度で完全にソフト化する。(図7)そして、転移温度以下では $2\pi/2k_F$ の周期ポテンシャルとして電子系は格子系に作用するので、第一ブリルアンゾーンは半分の $-k_F \sim k_F$ になる。つまり還元ゾーン形式で書くと $k_F, -k_F$ で折り返したようになる。そして $2k_F, -2k_F$ は還元ゾーンで $\Gamma$ 点に来て縮退するが電子-格子相互作用により縮退が解かれ $A_+$ モードと $A_-$ モードに分岐する。<sup>9)</sup> $A_+$ モードは電荷密度波 $\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi)$ の振幅 $\rho_1$ の変調に対応し、 $A_-$ モードは位相 $\phi$ の変調に対応している。この励起を位相フォノン (phason) と呼んでいる。

図24より分かるように位相フォノンの波数 $q=0$ の励起エネルギーはゼロである。これは電荷密度波の並進運動の抵抗がないことに対応している。しかしピン止めなどにより並進運動に抵抗があると、 $A_-$ の位相フォノンの $q=0$ での励起エネルギーが有限となりギャップができる。

## 5 最近の話題

### —低次元フェルミ面のトポロジーと電子の運動—

#### 5.1 擬二次元フェルミ面

##### 5.1.1 擬二次元物質とその物性

擬二次元系の物質として $(BEDT-TTF)_2X$ (bisethilenedithiolo-tetrathiafulvalene)を取り上げよう。 $X$ は陰イオン(アニオン)で、 $I_3, IBr_2, KHg(SCN)_4, NH_4Hg(SCN)_4$ などがある。図25に示すBEDT-TTF分子がびょうぶ状に縦に並んでBEDT-TTF層ができ、その層とアニオンの層が積み重なり $(BEDT-TTF)_2X$ 結晶をつくっている。正確には、結晶構造の違いによって $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ といった区別がある。アニオンは $(BEDT-TTF)_2$ から電子を奪いBEDT-TTF面内に正孔をつくる。この正孔は平行なびょうぶ面内にあるBEDT-TTF分子間の軌道の重なり (transfer) を通じてBEDT-TTF面内を運動できる。アニオンは伝導を妨げる障壁としても働くので、BEDT-TTFの層とアニオン層の間の伝導はほとんど起

こらない。これから (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X は二次元導体として振舞うことがわかる。以下の議論では  $xy$  面を電気伝導面、それに垂直な方向を  $z$  軸とする。

### 5.1.2 シュブニコフ・ド・ハース (Schubnikov-de Haas) 効果

磁場中の電子系では、磁場  $B$  の大きさを変化させると、逆数  $1/B$  を周期として、輸送係数や熱力学量が振動をする。特に、磁化率の振動をド・ハース・ファン・アルフェン (de Haas-van Alphen) 効果、電気伝導度の振動をシュブニコフ・ド・ハース (SdH と略記) 効果と呼んでいる。

磁場中で運動する電子はローレンツ力を受け、磁場に垂直な面内で円運動をする。円運動は調和振動子の重ね合わせであるので、エネルギー準位は調和振動子と同様のものになるであろう。自由電子に磁場  $B$  を  $z$  軸方向にかけたときのエネルギーは次のようになる。

$$E_{n,k_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_H + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (5.1)$$

ここで、 $\omega_H = eB/m$  はサイクロトロン振動数、 $m, e$  は電子質量と電荷、 $k_z$  は  $z$  方向の波数である。(5.1) 式のように、 $xy$  面内の電子の運動が量子化され、エネルギー準位は、磁場によって離散化し縮退したのである。この結果、磁場が変化すると輸送係数などが振動することを簡単に述べることにしよう。

図 26(a) のように磁場  $B = B_1$  の場合に、量子化された準位 ( $\frac{5}{2}\hbar\omega_H$  と  $\frac{7}{2}\hbar\omega_H$ ) のちょうど中間にフェルミエネルギーがあるとしよう。ここでフェルミエネルギー以下に存在する状態数は磁場のないときと同じである。しかし、図 26(a) から明かなように、磁場があるときの最大エネルギー準位は、磁場がないときのフェルミエネルギーよりも  $\frac{1}{2}\hbar\omega_H$  だけ低いところにある。ここで、磁場  $B$  を強くして  $B_1 < B$  となったとき、図 26(b) のように準位間隔が広がり、磁場がないときのフェルミエネルギーより高い準位にも電子が詰まるようになる。つまり、磁場がないときよりもエネルギーが増えていることになる。さらに、磁場  $B$  を強くして  $B = B_2$  になると、図 26(c) のように準位間隔はさらに広がるが、図 26(b) よりエネルギーは減少することがわかる。

このように、エネルギーは磁場の変化によって、フェルミエネルギーの近傍で振動をする。磁化  $M$  は自由エネルギー  $F$  を磁場  $H$  で微分すると得られるので、磁化が振動することは明らかである。電気伝導度の振動は自由エネルギーからは導けないが、ほぼ同様の理由によって振動する。この振動が磁場の逆数に周期的であり、この周期から磁場に垂直な



フェルミ面の断面積の極大と極小の値も直接わかる。<sup>11)</sup>

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X でも、図 27 に示すように SdH 効果は見いだされている。この実験では磁場と  $z$  軸との角度を固定して磁場の大きさを変えている。 $z$  軸からの角度を  $\theta$  とすると、振動の周期は  $1/(B \cos \theta)$  に比例する。今度は、磁場の大きさを固定し、角度を変化させたときの実験結果を図 28 に示す。これを  $\tan \theta$  を横軸にとり書き直すと図 29 のようになる。これから、振動が  $\tan \theta$  に対して周期的に変化することがわかるので、振動が  $1/(B \cos \theta)$  で変化する SdH 効果とは明らかに異なる。この磁気抵抗の角度依存振動の他の特徴としては、 $z$  軸方向の抵抗値の振動が大きく  $xy$  面内での振動は小さいこと、SdH 効果よりも低磁場でも現れることである。これを理解するために、二次元のフェルミ面を見てみよう。

### 5.1.3 擬二次元フェルミ面の構造

理想的な二次元のフェルミ面は円である。これを三次元に拡張すると図 30(a) のような円柱形になる。電子の実空間での速度はエネルギーを波数で微分したもの ( $\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})/\hbar$ ) で与えられ、円柱軸方向に速度成分はないことになるので、円柱は二次元電子のフェルミ面であると考えられる。しかし、現実の物質では三次元性が効いて円柱の形が変化し、完全な二次元運動をする電子は存在しないだろう。

そこで、 $xy$  面を自由に運動し  $z$  軸方向には tight-binding 近似で表せるような電子系を考えよう。分散は次のように表せる。

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) - 2t \cos(ck_z) \quad (5.2)$$

ここで、 $m^*$  は  $xy$  面内での電子の有効質量、 $c$  は  $z$  軸方向の格子定数、 $t$  は  $z$  軸方向の transfer integral である。こうして得られるフェルミ面は図 30(b) に示したように表面が  $z$  軸方向に波を打った円柱になる。これを、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X のモデルとして用い、このフェルミ面で磁場中での電子運動を考えてみよう。

### 5.1.4 磁気抵抗の角度依存振動

フェルミ面が変化したことで、どのような違いが生じるだろうか。磁場がかけられているとき、図 30(b) に示したように電子は実空間でドリフト運動をする。これは磁場方向への電流として寄与するであろう。磁場に垂直な断面ごとにドリフトの速度は異なるので、

縮退していた準位は広がりを持ちバンドを構成する。つまり、三次元性があるために縮退がとけるのである。ところが、磁場の傾きを変えると、ある特定の角度で図 30(c) のように電子が二次元運動をする場合があり、このとき、縮退はとけず磁場方向へのドリフトは生じないので、 $z$  軸方向への電流が流れなくなっている。これが  $\tan \theta$  で周期的に起こるのであれば、磁気抵抗の角度依存振動を説明できる。そこで、(5.2) 式から出発して磁場の効果を取り入れた有効ハミルトニアンを得るために次のような変換をする。ただし、磁場の方向は  $z$  軸から  $\theta$  傾いているとする。

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= -i\nabla_{\mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= (0, Bx \cos \theta, -Bx \sin \theta) \end{aligned} \quad (5.3)$$

この固有関数を次のように仮定する。

$$\phi(\mathbf{r}) = \exp(ik_y y + ik_z z) F(x) \quad (5.4)$$

(5.3) 式, (5.4) 式を (5.2) 式に代入してまとめると次の方程式を得る。

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} F(x) + \frac{1}{2} m^* \omega_c^2 (x - X)^2 F(x) \\ - 2t \cos(Gx - ck_z) F(x) = EF(x) \end{aligned} \quad (5.5)$$

ただし、 $\omega_c = eB \cos \theta / m^*$  は  $xy$  面内のサイクロトロン振動数、 $X = -l^2 k_y$  は円運動の中心 ( $l^2 = \hbar / eB \cos \theta$ )、 $G = ceB \sin \theta / \hbar$  は  $x$  方向へのドリフト運動の波数に対応する。(5.5) 式は  $t$  に関する一次摂動で次のようなエネルギーを与える。

$$\begin{aligned} E_{n, k_y, k_z} &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c - 2te^{-u/2} L_n(u) \cos c(k_z + k_y \tan \theta) \\ &\simeq \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c - 2tJ_0(ck_F \tan \theta) \cos c(k_z + k_y \tan \theta) \end{aligned} \quad (5.6)$$

ここで、 $u = G^2 l^2 / 2$ 、 $L_n$  は  $n$  次の Laguerre 関数である。(5.6) 式の上の式は磁場方向である  $z$  及び  $y$  方向に分散を持っていることを示している。さらに、(5.6) 式の下式は (5.6) 式の上式をフェルミエネルギー近傍で評価したもので、 $J_0$  は 0 次の Bessel 関数である。(5.6) 式の上式が  $y, z$  方向の分散を失うのは  $J_0$  が 0 になるとき、つまり次の条件のときである。

$$\tan \theta = \frac{\pi}{ck_F} \left(N - \frac{1}{4}\right) \quad (5.7)$$

(5.7) 式は  $\tan \theta$  に対して周期的に分散がなくなること示しており、そのときに、電子はドリフト運動をしなくなるのである。 $z$  軸方向はドリフト運動による電流が支配的であるから、 $z$  軸方向に最も振動効果が表れるはずで、このようにして、振動が  $\tan \theta$  を周期とすること、 $z$  軸方向での抵抗振動が大きいことが説明されるのである。問題解決の鍵がフェルミ面の形状にあったことを忘れてはならない。

一方、(5.7) 式を用いることで逆に  $k_F$  を知ることができるのは興味深いことである。<sup>13)</sup>

### 5.1.5 未解決の問題

(5.7) 式を満たす  $\tan \theta$  のときに抵抗は極大となることがわかったが、全く逆の結果になるものが見つかった。図 31(a) のようにアニオンが  $\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$  のときはこの理論で説明できるのだが、図 31(b) のように  $\text{NH}_4$  を K, Rb, Tl など置き換えたものは抵抗の極大と極小の位置が反転しているのである。これが、今までの議論で説明できるのか、全く別の理由なのかはよくわかっていない。一方、図 31(b) のような物質では、磁気抵抗の SdH 振動が生じる以前の低磁場領域で図 32 のような抵抗の極大がみられる。また、圧力下ではこの極大が消滅するということも報告されている。

ここまでの議論では、分子軌道は少々のことでは変化しないと考えてきた。しかし、分子軌道が変化しないという保証はどこにもないわけで、これが上の二つの問題に関わっていることもあり得るだろう。

## 5.2 擬一次元フェルミ面

### 5.2.1 擬一次元物質とその物性

擬一次元物質として  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  を取り上げよう。X は前と同じくアニオンで、 $\text{PF}_6, \text{ClO}_4$  などである。これは図 22 に示したように、TMTSF を取り囲むようにアニオンが配位して結晶をなしている。アニオンは電子を奪い、伝導の障壁として働くことは 5.1.1 節と同様で、伝導は  $a$  軸方向に生じやすく、ついで  $b$  軸、 $c$  軸の順となっている。その transfer の大きさの比は  $t_a : t_b : t_c \simeq 150 : 15 : 1$  程度であるために、一次元導体に近い系と考えてよい。

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  は、12K 程度で金属相から SDW 相への転移をして絶縁体になる。そして圧力下では SDW 転移温度が低下し図 33 のように 5~6kbar で超伝導相が出現してい

る。これを圧力によって分子間距離が縮まり三次元性が高まったためであると考えれば、PF<sub>6</sub>よりも小さいイオンならば分子間距離も近くなり常圧下で超伝導になるのではないだろうか。この考えに従って、大きさの小さいClO<sub>4</sub>を用いた物質 (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>が合成され、常圧下 1.5K で金属相から超伝導相へと転移することが確かめられた。

さて、磁場中ではどのようなことが起こるだろうか。図 34(縦軸は抵抗の二階微分なので正の値のとき抵抗極小であることに注意) のように伝導軸 (a 軸) に垂直な磁場をかけ、bc 面で磁場を回転させると磁気抵抗が振動をし、c 軸からの角度を  $\theta$  とすると、振動のピークは  $\tan \theta$  が有理数になるとき生じることがわかった。有理数に関係するので、これを磁気抵抗の整合性振動と呼ぶ。なぜ有理数に関係するのかを理解するためにフェルミ面の構造を調べることにしよう。以下の議論では a, b, c 軸を  $x, y, z$  軸に対応させる。

### 5.2.2 擬一次元フェルミ面

(TMTSF)<sub>2</sub>X は完全な一次元物質ではなく、前節で見たように一次元軸と垂直な方向に無視できない transfer を持っている。 $x$  軸方向には自由電子モデルで、 $yz$  方向には tight binding モデルで扱おう。このとき、エネルギー分散は次のように書ける。

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} - \sum_{m,n} t_{mn} \cos(mbk_y + nck_z) \quad (5.8)$$

ただし格子ベクトル  $\mathbf{R}_{mn} = (0, mb, nc)$  の方向の transfer integral を  $t_{mn}$ 、 $b, c$  は  $y, z$  方向の格子定数であり、 $t_{mn}$  はフェルミエネルギーに比べて十分小さく、 $\mathbf{R}_{mn}$  が大きくなると急速に 0 に近づくとする。 $m^*$  は  $x$  方向の有効質量である。こうして得られたフェルミ面は理想的な場合の完全な平面でなく図 35 に示すような波うったものとなる。これを用いて整合性振動を考えることにしよう。

### 5.2.3 磁気抵抗の整合性振動

擬一次元のバンド分散が与えられたので前と同様に (5.3) 式, (5.4) 式を (5.8) 式に代入して有効ハミルトニアンをつくと、次式を得る。

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} F(x) - \sum_{m,n} t_{mn} \cos(G_{mn}x + mbk_y + nck_z) F(x) = EF(x) \quad (5.9)$$

$$G_{mn} = \frac{eB}{\hbar} (mb \cos \theta - nc \sin \theta)$$

ただし図 36 のように磁場  $B$  は  $x$  軸に垂直で  $z$  軸となす角を  $\theta$  とおいた。ここで、磁場の方向がある角  $\theta$  となったときに、ある既約な整数の組  $(p, q)$  で  $G_{pq} = 0$  となることがある。その条件は次式で与えられる。

$$\tan \theta = \frac{pb}{qc} \quad (5.10)$$

これは、磁場方向がある格子ベクトル  $\mathbf{R}_{pq}$  と平行であることを意味する。このとき、(5.9) 式の和の中で  $m/n = p/q$  を満たす項は  $x$  依存性が消え定数項となり、フェルミエネルギー近傍では次のようになる。

$$E_{K_x, k_y, k_z} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m^*} - \sum_{\substack{m, n \\ G_{mn}=0}} t_{mn} \cos(mbk_y + nck_z) \quad (5.11)$$

ここで、 $K_x$  は  $G_{mn} \neq 0$  の項を繰り込んだ波数であり、和は  $G_{mn} = 0$  を満たすものについてとられている。

もしも、 $G_{mn} = 0$  となる項がないときは (5.12) 式の第二項は存在せず、図 36 の a のように全体として  $x$  方向への運動しか生じないので、 $y, z$  方向には電流が流れない。一方、 $G_{mn} = 0$  の項があり、 $t_{mn} \neq 0$  のときは (5.12) 式の第二項は残る。 $y, z$  方向のバンド分散があるので、図 36 の b のように  $\mathbf{R}_{mn}$  の方向へのドリフト運動は可能であり、電流として寄与するだろう。これは、磁場を  $yz$  面内で回転させると、整合条件  $G_{pq} = 0$ 、及び (5.11) 式を満たす角  $\theta$  で磁場方向への電気伝導が可能となり、 $t_{mn}$  の大きさに応じて伝導度は極大をとることを意味する。抵抗は逆に極小をとるから、図 34 の結果を説明できるのである。ここでも、フェルミ面の形状が重要な役割を演じているのである。<sup>13)</sup>

#### 5.2.4 磁場誘起 SDW と新しい量子振動

(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は、常圧下、低温で SDW 相が現れることは述べた。一方、(TMTSF)<sub>2</sub>-ClO<sub>4</sub> は常圧下で低温にしても SDW 相への転移が生じないが、磁場のもとでは低温で SDW 相が現れる。これを磁場誘起 SDW (Field-Induced SDW, FISDW と略記) と呼んでいる。なぜ磁場があると SDW が生じるのだろうか。最初に述べたように、(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> は (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> に比べて一次元性が弱い物質である。SDW は一次元性により生じるので、磁場によって (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> の一次元性が強められたと考えられる。弱い磁場中で電子の円運動の半径は大きい、強い磁場中では小さくなり、磁場に垂直な方向への運動が制限されるので、一次元性が強まり SDW 転移が生じると考えられる。

ところが、さらに磁場を強くしていくと、(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>はある磁場の値で FISDW 相から金属相への再転移をする。しかも、図 37 のように金属相、FISDW 相に関係なく磁場の逆数の周期を持つ同周期、同位相の磁気抵抗や帯磁率の微小振動 (rapid oscillation, RO と略記) が発見された。それに対し (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は SDW 相を保ち、振動も生じない。この違いはどうして生じるのだろうか。ここで注目されたのが、PF<sub>6</sub>と ClO<sub>4</sub>の構造の違いであった。

PF<sub>6</sub>は点対称性を持った正八面体構造、ClO<sub>4</sub>は点対称性を持たない正四面体構造をしている。これから、ClO<sub>4</sub>は配向の自由度をもつことになり、24K で配向に秩序 (anion ordering, AO と略記) 転移が生じるのに対し、PF<sub>6</sub>では AO は生じないのである。アニオンが周期的に配向すれば、系には新しい周期ポテンシャルが加わるはずで、ブリルアンゾーンを再構成するに違いない。バンド理論でよく知られているように、周期ポテンシャルはエネルギーギャップを生じる。このギャップが磁場によって変化すれば、輸送係数や熱力学量も振動することが期待できる。そこで、 $z$ 軸方向の transfer を無視し、二次元のバンドモデルで次のようなものを考えよう。

$$E(\mathbf{k}) = \hbar v_F(|k_x| - k_F) - 2t \cos b k_y - 2t' \cos 2b k_y \quad (5.12)$$

ここで、 $v_F, k_F$ はフェルミ速度、フェルミ波数であり、 $t$ は最近接、 $t'$ は次近接の transfer integral で、 $t \gg t'$ を満たすものとする。 $b$ は鎖間距離である。この系の  $z$ 軸方向に磁場  $B$  をかけ、次のように波数を置き換え有効ハミルトニアンをつくる。

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= -i\nabla_{\mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = (0, Bx, 0) \\ H_{eff}^0 &= \hbar v_F \left( \left| -i \frac{\partial}{\partial x} \right| - k_F \right) - 2t \cos \left( -ib \frac{\partial}{\partial y} + \frac{be}{\hbar} Bx \right) \\ &\quad - 2t' \cos \left( -2ib \frac{\partial}{\partial y} + 2 \frac{be}{\hbar} Bx \right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

(5.13) 式の固有値と固有状態は次のようになる。

$$E_K^0 = \hbar v_F(|K_x| - k_F) \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | F_K^0 \rangle &= \frac{1}{\Omega^{1/2}} \exp \left[ i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + i \operatorname{sgn}(K_x) \left\{ \frac{2t}{\hbar v_F G} \sin(Gx + bK_y) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{t'}{\hbar v_F G} \sin(2Gx + 2bK_y) \right\} \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

ここで、 $\Omega$ は系の体積、 $\mathbf{K}$ は波数、 $G = beB/\hbar$ は実空間での古典的な軌道の波数に対応する。AOは鎖間距離の2倍、 $2b$ を周期として生じるので、波数 $\mathbf{Q} = (0, \pi/b, 0)$ を持つポテンシャルをAOによるポテンシャルであると考え、それを次式で表される摂動として取り入れよう。

$$U = V \cos\left(\frac{\pi y}{b}\right) \quad (5.16)$$

これは図38(a)のような新しいブリルアンゾーンをつくり、図38(b)のようにエネルギー分裂を生む。 $-\pi/2b < K_y < \pi/2b$ が新しい第一ゾーンである。ここで、 $\mathbf{G} = (G, 0, 0)$ 、 $n$ を整数とすると、(5.16)式は $|F_{\mathbf{K}+\mathbf{Q}+n\mathbf{G}}^0\rangle$ の状態を結合させる。そして $H_{eff}^0 + U$ による固有値と固有状態は第一近似で次のように与えられる。

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{K}}^{\pm} &= \hbar v_F(|K_x| - k_F) \pm \Delta \\ \Delta &= V J_0\left(\frac{4t}{\hbar v_F G}\right) \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$|F_{\mathbf{K}}^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|F_{\mathbf{K}}^0\rangle \pm |F_{\mathbf{K}+\mathbf{Q}}^0\rangle) \quad (5.18)$$

こうして得られた分裂 $\Delta$ は(5.17)式から $1/B$ の関数として振動することがわかる。このように、ROの原因はAOのポテンシャルの存在と磁場の変化に帰着できる。そして、ROは分裂 $\Delta$ の振動が続く限り存在し、金属相、FISDW相には依存していない。

次に磁場とAOの存在によるFISDW相への効果を調べてみよう。分極関数 $\chi_0(\mathbf{q})$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m=-\infty}^{\infty} I_{2m}(q_y) \sum_{\mathbf{K}} \frac{f(E_{\mathbf{K}}^+) - f(E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+2m\mathbf{G}}^+)}{E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+2m\mathbf{G}}^+ - E_{\mathbf{K}}^+} \\ &+ \frac{1}{\Omega} \sum_{m=-\infty}^{\infty} I_{2m}(q_y) \sum_{\mathbf{K}} \frac{f(E_{\mathbf{K}}^-) - f(E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+2m\mathbf{G}}^-)}{E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+2m\mathbf{G}}^- - E_{\mathbf{K}}^-} \\ &+ \frac{1}{\Omega} \sum_{m=-\infty}^{\infty} I_{2m+1}(q_y) \sum_{\mathbf{K}} \frac{f(E_{\mathbf{K}}^+) - f(E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+(2m+1)\mathbf{G}}^-)}{E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+(2m+1)\mathbf{G}}^- - E_{\mathbf{K}}^+} \\ &+ \frac{1}{\Omega} \sum_{m=-\infty}^{\infty} I_{2m+1}(q_y) \sum_{\mathbf{K}} \frac{f(E_{\mathbf{K}}^-) - f(E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+(2m+1)\mathbf{G}}^+)}{E_{\mathbf{K}+\mathbf{q}+(2m+1)\mathbf{G}}^+ - E_{\mathbf{K}}^-} \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$I_n(q_y) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l J_{n-2l}\left(\frac{4t}{\hbar v_F G} \cos \frac{bq_y}{2}\right) J_l\left(\frac{2t'}{\hbar v_F G} \cos bq_y\right) \quad (5.20)$$

(5.19) 式を見ると、3.4 節で説明したネスティングを起こす可能性を持っていることがわかる。図 38(a) ではネスティングを起こす組み合わせが四通りあり、それが (5.19) 式の四つの項に対応する。ベクトル  $q$  の値に応じてネスティングが起きると、分極関数は発散し CDW のときと同様に金属相は不安定になる。これを、分裂  $\Delta = 0$  のときに描いたものが図 39(a)、 $\Delta \neq 0$  のときに描いたものが図 39(b) である。このように FISDW 相は単純な相ではなく、磁場に依存する内部構造（サブフェイズ）を持つことがわかる。 $\Delta = 0$  は AO がない  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  に対応し、 $\Delta \neq 0$ （磁場の値によっては  $\Delta = 0$  となることもある。）は AO がある  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  に対応する。また、磁場の逆数の関数として  $\chi_0(q)$  を描いたものが図 40 である。

これらの図から、サブフェイズを区別する番号  $N$  が偶数となるか、奇数となるかで振舞いが異なることが理解できる。 $N$  が奇数のときは  $\Delta$  の値に依存せずピークが存在するのに対し、 $N$  が偶数のときは  $\Delta = 0$  と  $\Delta \neq 0$  で振舞いが異なっている。偶数のものは  $\Delta = 0$ （図 39(a)）のとき、一つの大きなピークを持っているが、 $\Delta \neq 0$ （図 39(b)）では、ピークは二つに分かれ、高さも低くなっている。 $\Delta$  の値が磁場の逆数を周期として振動的に変化すると、偶数のサブフェイズは一つになったり二つになったりするので、 $\chi_0(q)$  の値も磁場の逆数を周期として振動する。奇数のサブフェイズは  $\Delta$  の値に依存せず分極関数へ寄与するので、この奇数の分極関数の周りで偶数のものが現れたり消えたりする。これが分極関数の RO として観測され、磁場の逆数に対して周期的に変化する事も分かるのである。

図 40 を見ると、ある磁場以上では  $N = 0$  のサブフェイズだけになっている。 $\Delta = 0$  のとき（AO のないとき）サブフェイズは  $N$  の値に関係なく分極関数に寄与するので、SDW 相は高磁場下でも存在する。 $\Delta \neq 0$  のとき（AO があるとき） $N = 0$  のサブフェイズは二つに分かれピークも弱いので、分極関数への寄与はほとんどない。これによって、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の高磁場下での SDW 相から金属相への再転移が説明でき、低温では、 $N = 1$  のサブフェイズがなくなる磁場で分極関数は小さくなり、FISDW 相が消滅するのである。これらを示したのが図 41、図 42 である。この図 41 から、圧力下で  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の AO が壊れるとき、FISDW 相が消えず  $N = 0$  のサブフェイズが寄与していることがわかる。

まとめると、AO による周期ポテンシャルの有無が  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  と  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の違いをつくり、磁場中でエネルギー分裂  $\Delta$  を通して抵抗振動や帯磁率の振舞いに影響する



鹿児島 誠一

のである。<sup>17)</sup>

付記) この講義ノートは、鹿児島誠一先生が1992年11月25日～27日の3日間名古屋大学理学部物理学教室で行った大学院向けの特別講義に基づいて作成した。ノートの図は講義で用意されたものを中心に掲載し、又先生には原稿を御一読戴いた。

1993年 1月  
名古屋大学理学部物理S研  
沢田 功  
小川 卓広  
出口 憲

## References

- [1] 鹿児島誠一：一次元電気伝導体（裳華房）.
- [2] unpublished, (類例は T.Ishiguro and S.Kagoshima: J.P.S.J. **41** (1976) 351.)
- [3] 鹿児島誠一：物理学最前線 9「電荷密度波」（共立出版株式会社）.
- [4] 内野倉國光, 前田京剛：物理学最前線 28「擬一次元物質の物性」（共立出版株式会社）.
- [5] unpublished, (類例は K.Tsutsumi *et al.* : J.P.S.J. **53** (1984) )
- [6] K.Tsutsumi *et al.* :J.P.S.J. **54** (1985) 3004.
- [7] R.M. Fleming and L.F. Schneemeyer: Phys. Rev. B **33** (1986) 2930.
- [8] 三本木孝: 固体物理 **26** (1991) 163; K. Nomura *et al.* : Solid State Commun. **72** (1989) 1123.
- [9] P.A. Lee, T.M. Rice and P.W. Anderson: Solid State Commun. **14** (1974) 703.
- [10] 鹿児島誠一：低次元電子の不思議 (Frontiers Science Series) (丸善）.
- [11] J. M. Ziman: 固体物理学の基礎（丸善）.
- [12] T. Osada *et al.* : Solid State Commun. **75** (1990) 901.
- [13] 長田俊人, 川澄篤, 鹿児島誠一: 固体物理 **26** (1991)615.
- [14] Jpn.J.Appl.Phys. Series 7,p.381, *Mechanism of Superconductivity* ed. Y. Muto (1992)
- [15] unpublished, (類例は T.Osada *et al.* : Synthetic Metals **41-43** (1991) 2127.)
- [16] X.Yan *et al.* : Phys. Rev. B **36** (1987) 1799.
- [17] T. Osada, S. Kagoshima and N. Miura: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1117.
- [18] P.M.Chaikin *et al.* : to be published ; Phys. Rev. Lett.

## 図の説明

- 図 1: TTF-TCNQ の結晶構造 (a) と TCNQ 鎖の重なり方 (b)<sup>1)</sup>
- 図 2: Tight binding approximation(a) と一次元バンド (b)
- 図 3: (a)TTF-TCNQ 及び  $\text{TTF}_{0.97}\text{TSe}_{0.03}$  の電気抵抗の温度依存性<sup>2)</sup>  
(b)TTF-TCNQ 塩の磁化率の温度依存性<sup>1)</sup>
- 図 4: 一, 二及び三次元自由電子系の密度応答関数<sup>1)</sup>
- 図 5: パイエルスギャップがある場合の一次元バンドスペクトラム
- 図 6: 電荷密度波状態と格子の歪
- 図 7: ソフト化する音響フォノン<sup>1)</sup>
- 図 8: 一及び二次元系でのフェルミ面のネスティング<sup>1)</sup>
- 図 9:  $4k_F$ CDW
- 図 10: CDW のロッキング<sup>3)</sup>  
(a) 整合である場合  
(b) 不整合である場合
- 図 11: TTF-TCNQ の金属相での電気伝導率の圧力依存性<sup>1)</sup>
- 図 12: TTF-TCNQ の  $2k_F$  の圧力依存性 (中性子回折) <sup>1)</sup>
- 図 13: 古典粒子のポテンシャル井戸からの脱出<sup>4)</sup>
- 図 14: 位相ソリトン<sup>1)</sup>  
(a) 位相 $\phi$ の空間変化  
(b) 位相 $\phi$ の局所的歪を生じた場合の CDW
- 図 15:  $\text{NbSe}_3$  の結晶構造<sup>4)</sup>  
(a) 三角柱の積み重なり  
(b) 三角柱の平面的な並び方

図 16:  $\text{NbSe}_3$  の電気抵抗の温度依存性. 波線は電流の増加による変化を示す<sup>3)</sup>

図 17:  $\text{NbSe}_3$  の Narrow band noise<sup>1)</sup>

図 18:  $\text{K}_6\text{Mo}_{20}\text{O}_{60}$  の結晶構造<sup>3)</sup>

図 19:  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  の微分抵抗の電流依存性<sup>5)</sup>

図 20:  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  におけるダブルパルスに対する応答<sup>6)</sup>

図 21:  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  の学習効果<sup>7)</sup>

図 22:  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  の結晶構造<sup>1, 4)</sup>

図 23:  $(\text{TMTSF})_2\text{NO}_3$  の非線形電気伝導度<sup>8)</sup>

図 24: CDW 状態における集団励起スペクトラム<sup>1)</sup>

図 25: BEDT-TTF 分子の構造<sup>10)</sup>

図 26: (a) 磁場中のエネルギー準位 ( $B = B_1$ )  
(b) 磁場中のエネルギー準位 ( $B_1 < B < B_2$ )  
(c) 磁場中のエネルギー準位 ( $B = B_2$ )

図 27: SdH 効果における磁気抵抗振動<sup>12)</sup>

図 28: 磁気抵抗の角度依存振動<sup>14)</sup>

図 29:  $\tan\theta$  に関する周期性<sup>14)</sup>

図 30: フェルミ面と電子軌道<sup>14)</sup>

(a) 理想的な二次元フェルミ面と電子軌道  
(b) 擬二次元フェルミ面と電子軌道  
(c) ある特別な角度の時の電子軌道

図 31: (a)  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$  の磁気抵抗の角度依存性<sup>14)</sup>  
(b)  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$  の磁気抵抗の角度依存性<sup>15)</sup>

図 32:  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ における振動現象の前に現れる抵抗の極大<sup>14)</sup>

図 33:  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の相図<sup>10)</sup>

図 34: 磁気抵抗の整合性振動<sup>14)</sup>

図 35: 擬一次元フェルミ面<sup>14)</sup>

図 36: 擬一次元電子の実空間運動<sup>14)</sup>

図 37: 磁気抵抗での RO の振舞い<sup>16)</sup>

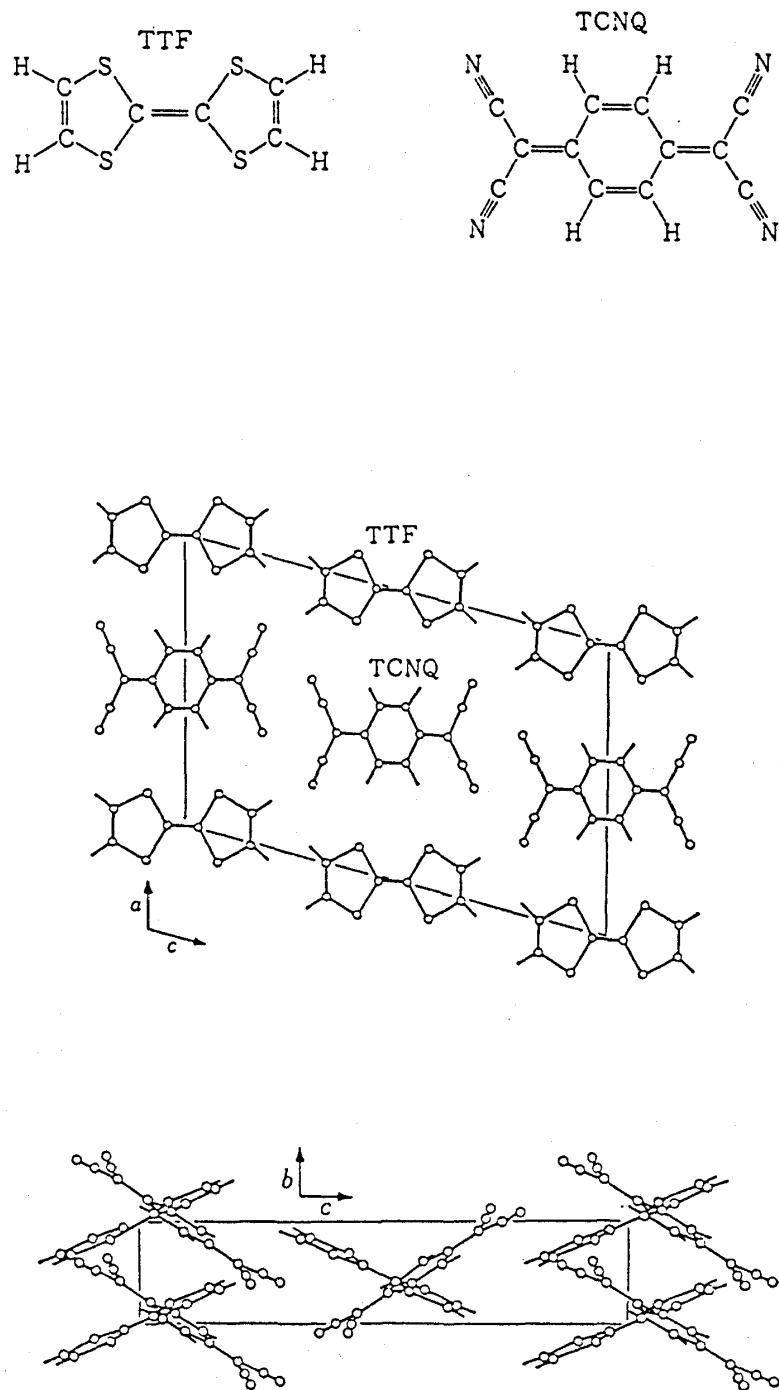
図 38: (a) Anion Ordering (AO) によるブリルアンゾーンの再構成<sup>17)</sup>  
(b) ギャップの開き方<sup>17)</sup>

図 39:  $\chi_0$ の波数依存性<sup>17)</sup>  
(a)  $\Delta = 0$  の時  
(b)  $\Delta \neq 0$  の時

図 40: 磁場を変化させた場合の  $\chi_0$ . ( $V/t = 0.05, t'/t = 0.1, T/t = 0.001$ )<sup>17)</sup>

図 41:  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の温度－圧力－磁場相図<sup>18)</sup>

図 42:  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の温度－圧力－磁場相図<sup>18)</sup>



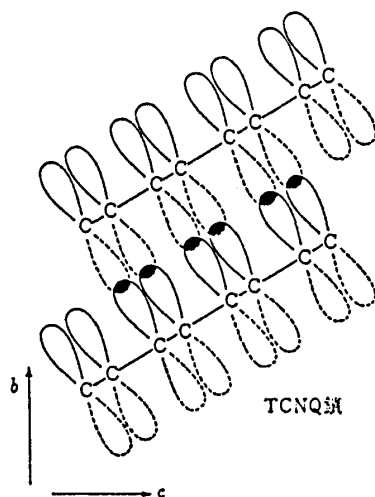


図 1 (b)

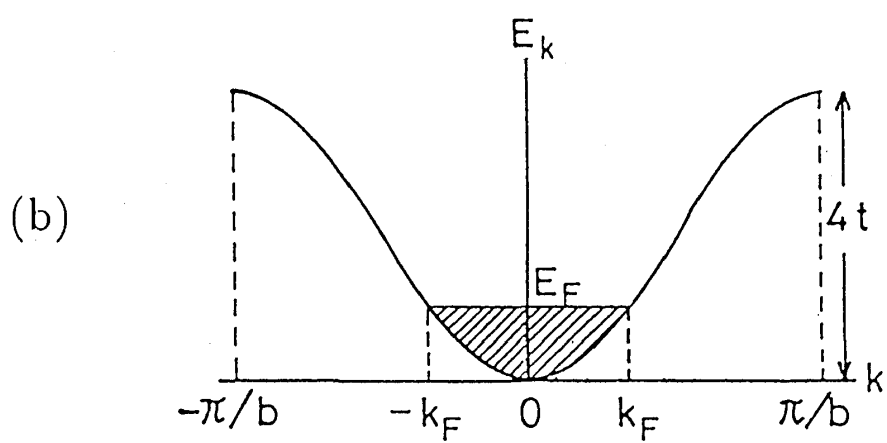
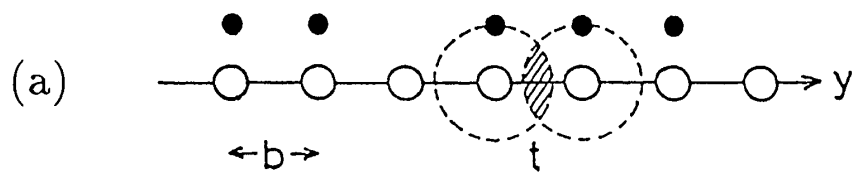
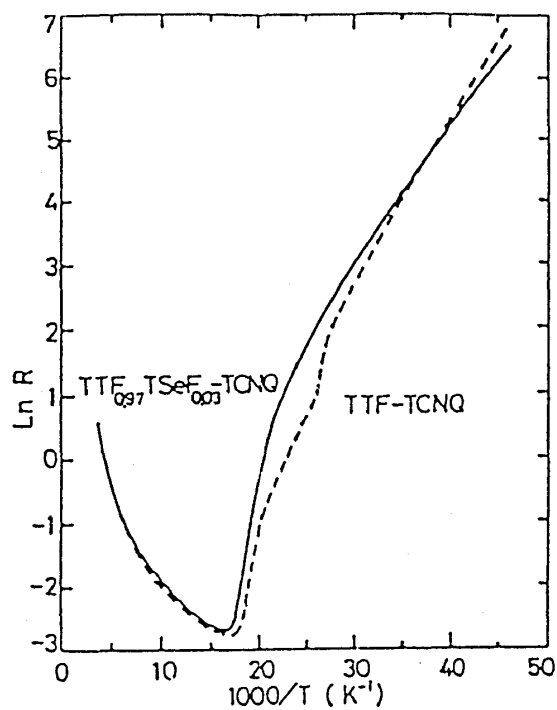


図 2



COMPARISON OF RESISTANCES.

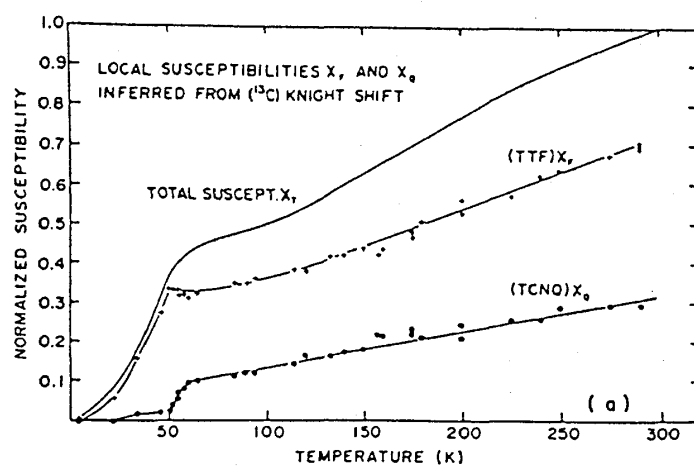


図 3



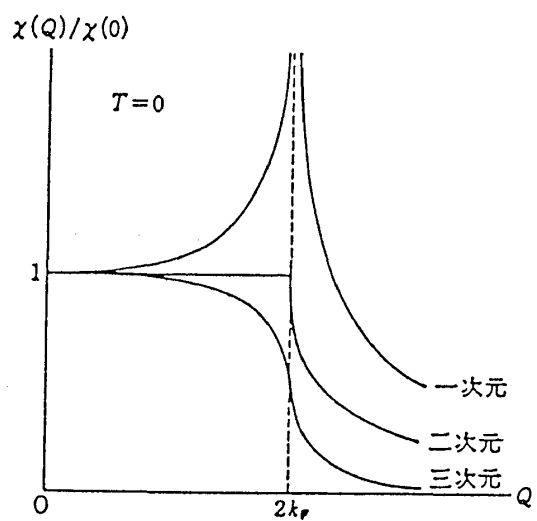


図 4

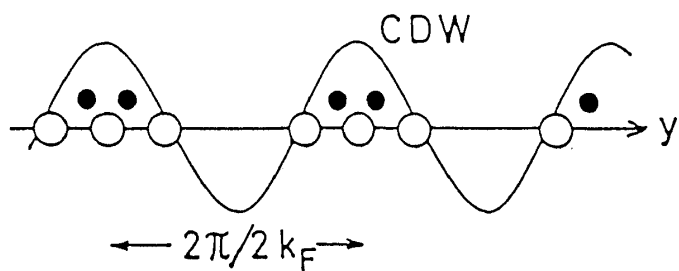


図 6

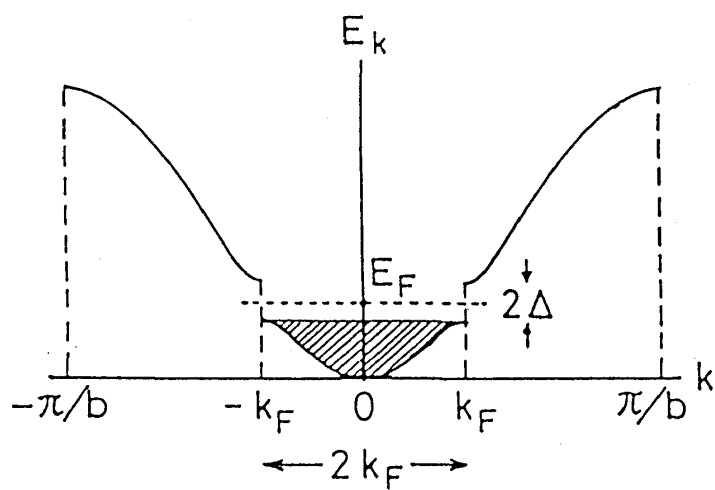


図 5

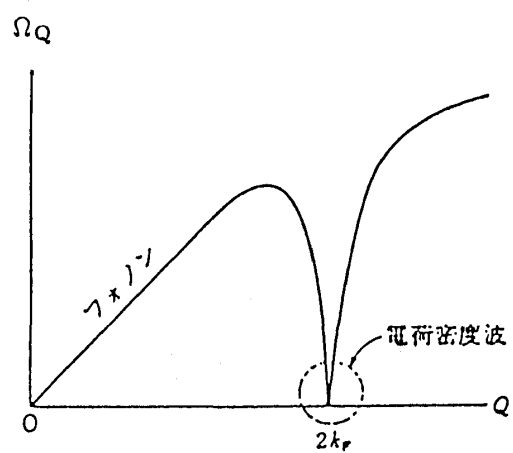


図 7

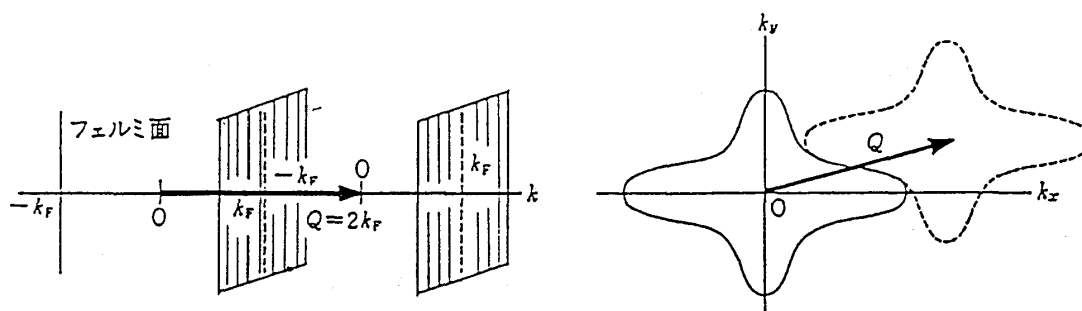


図 8



図 9

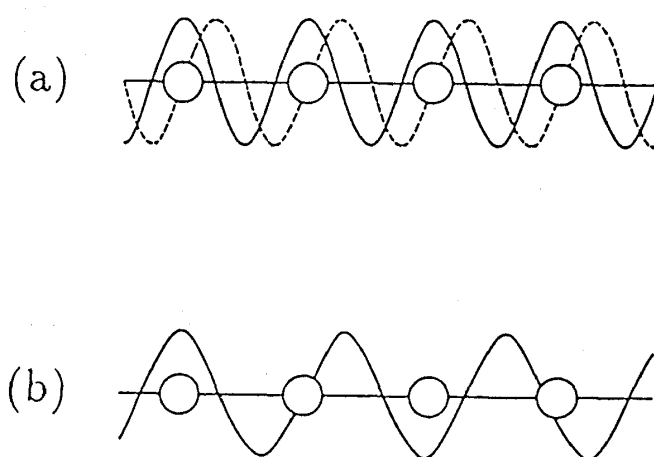


図 10

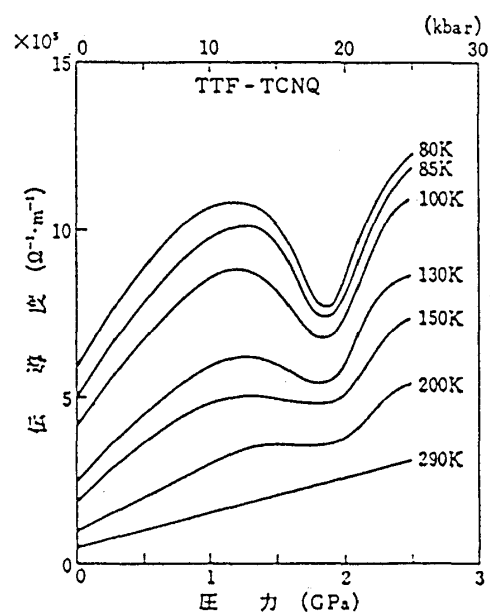


図 11

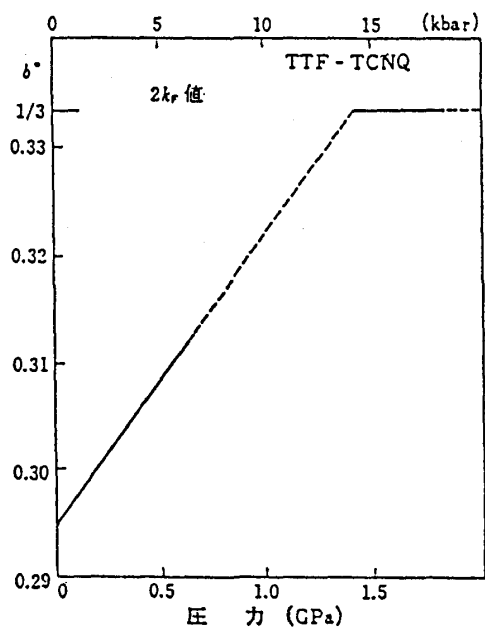


図 12

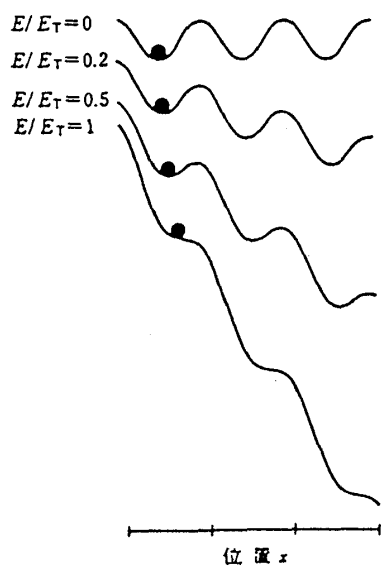


図 13

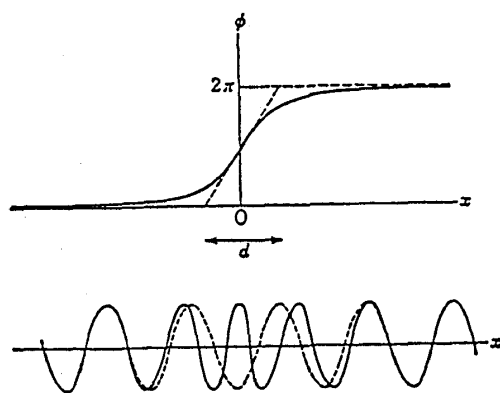


図 14

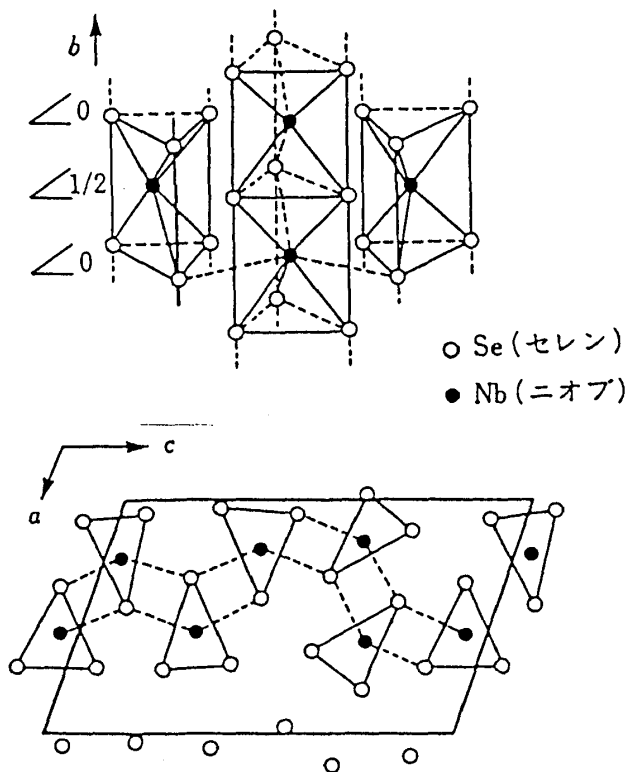


図 15

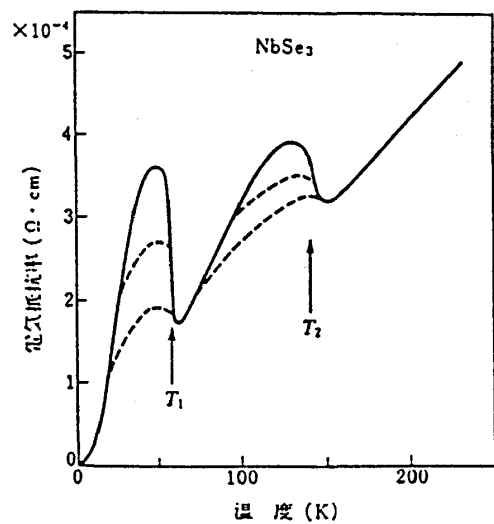


図 16

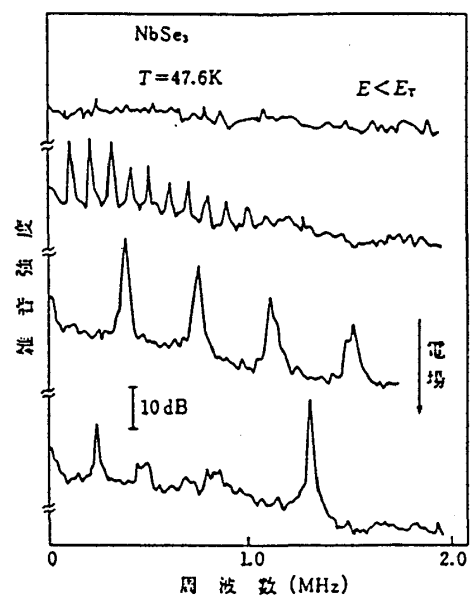


図 17

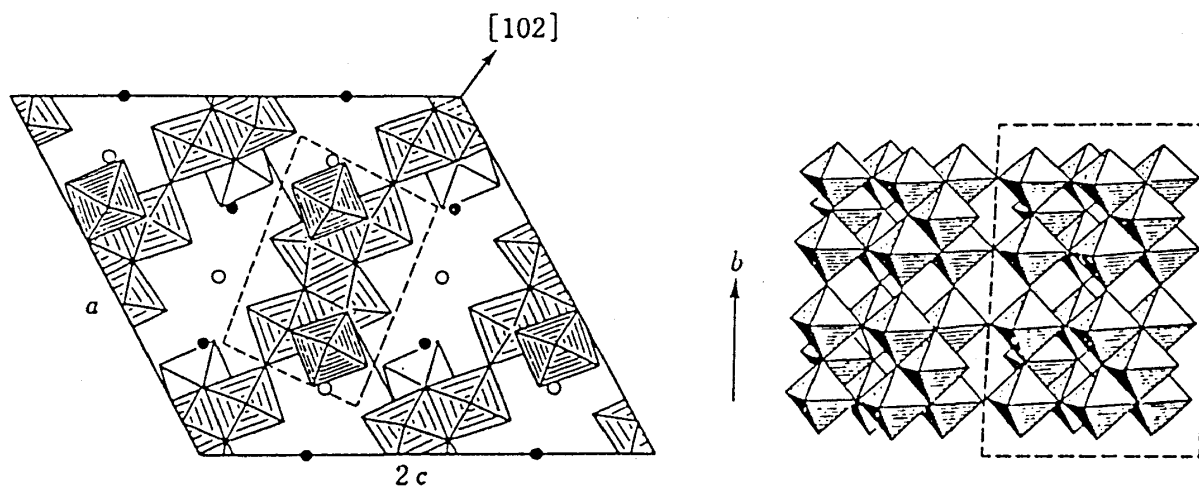


図 18

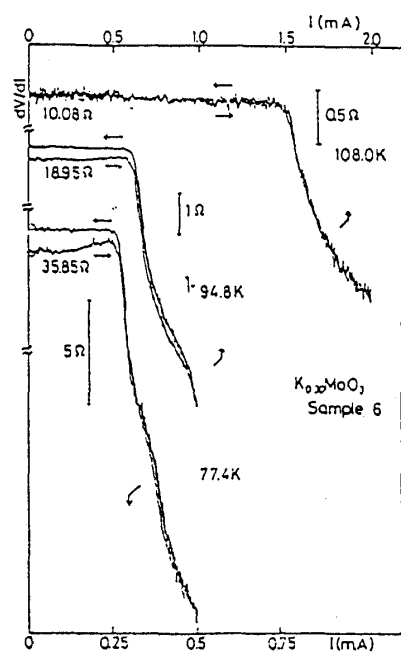


図 19

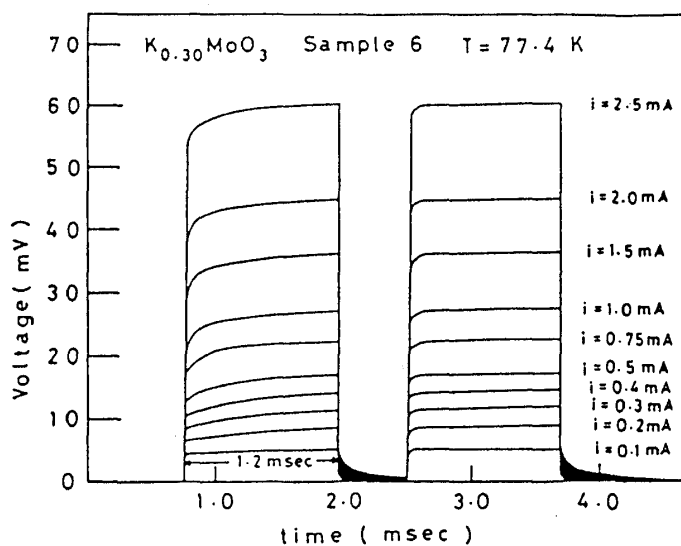


図 20

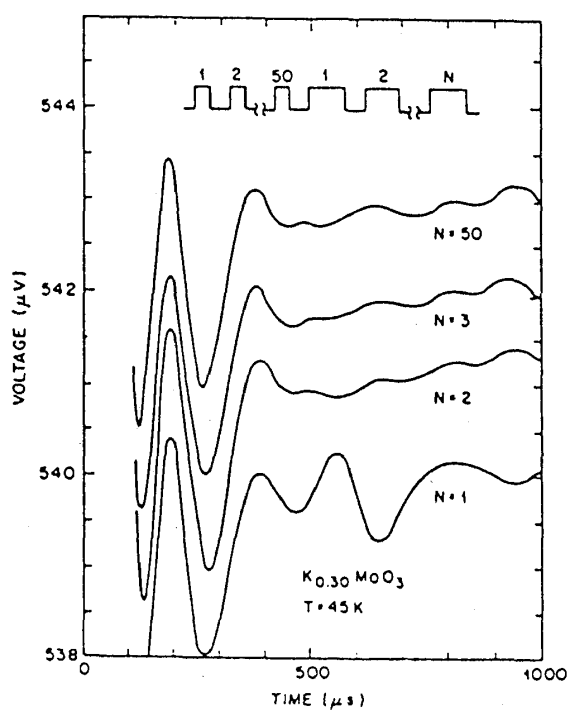


図 21

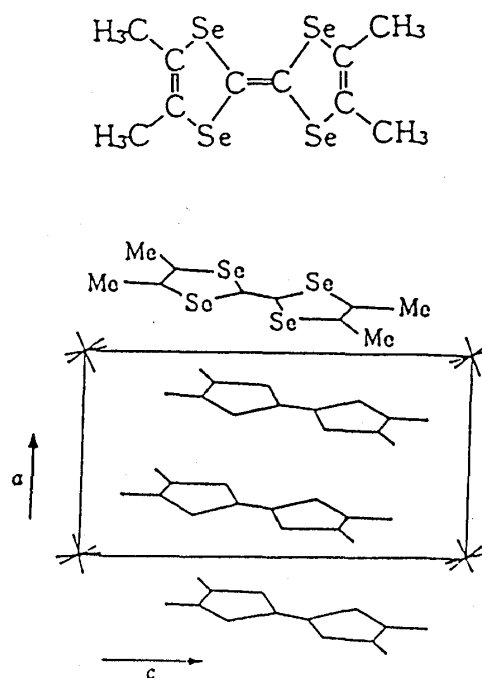


図 22

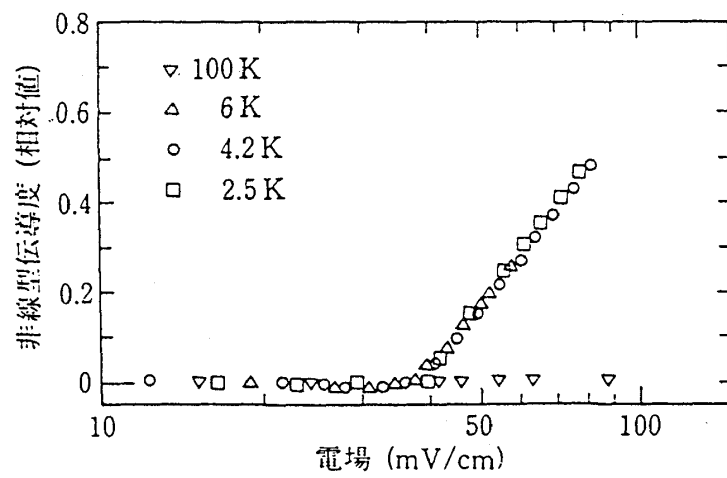


図 23

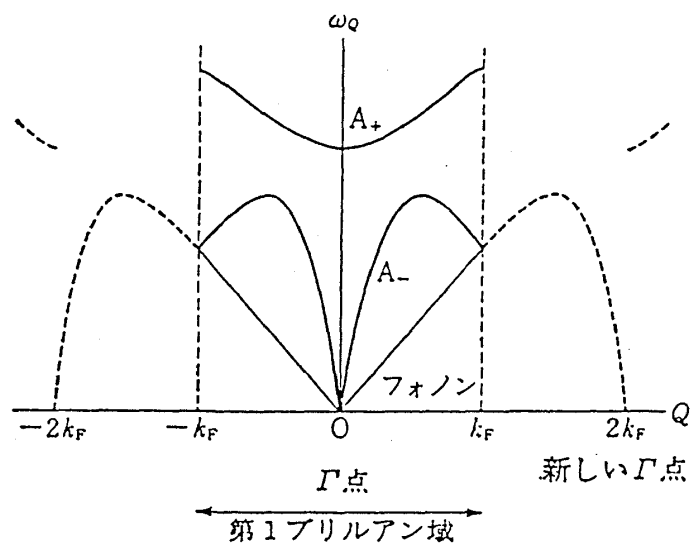


図 24

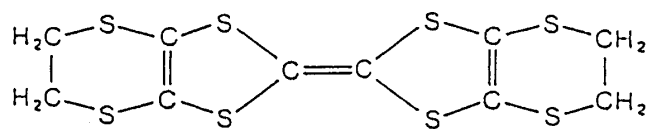


図 25

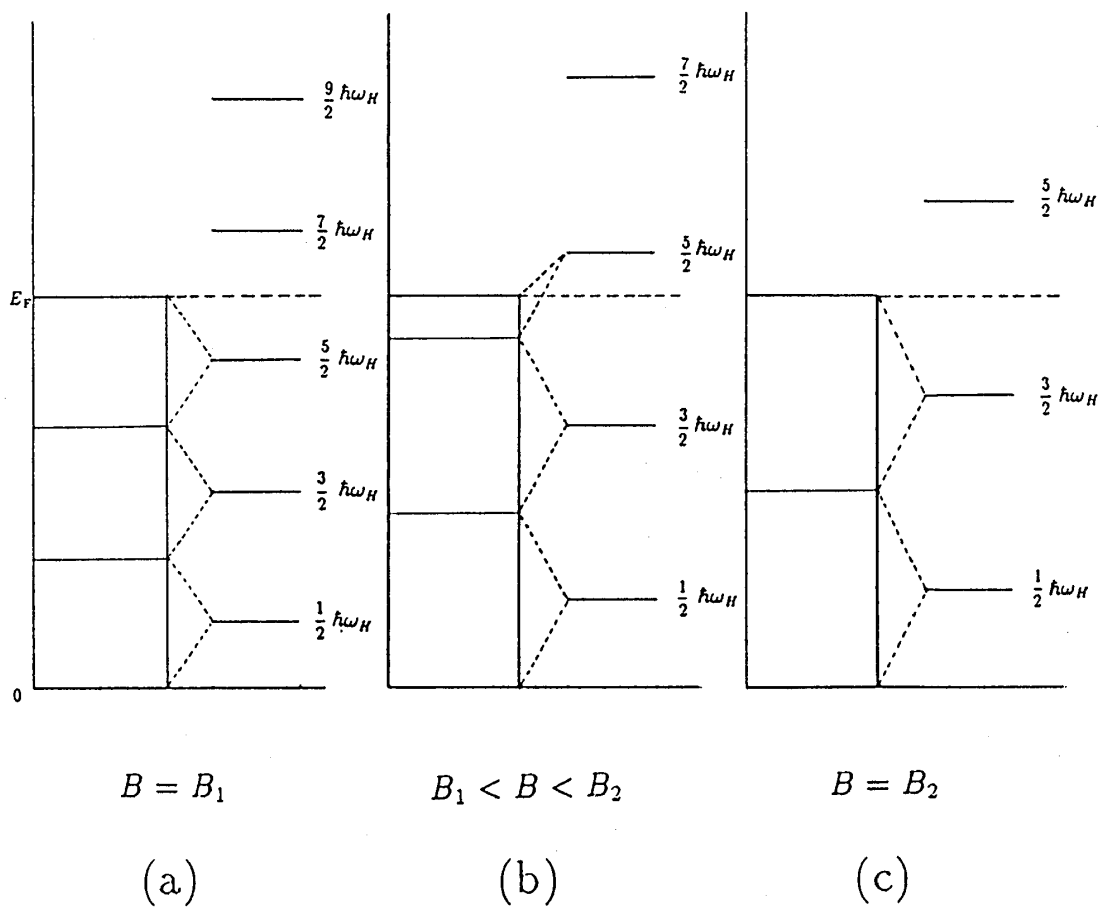


図 26

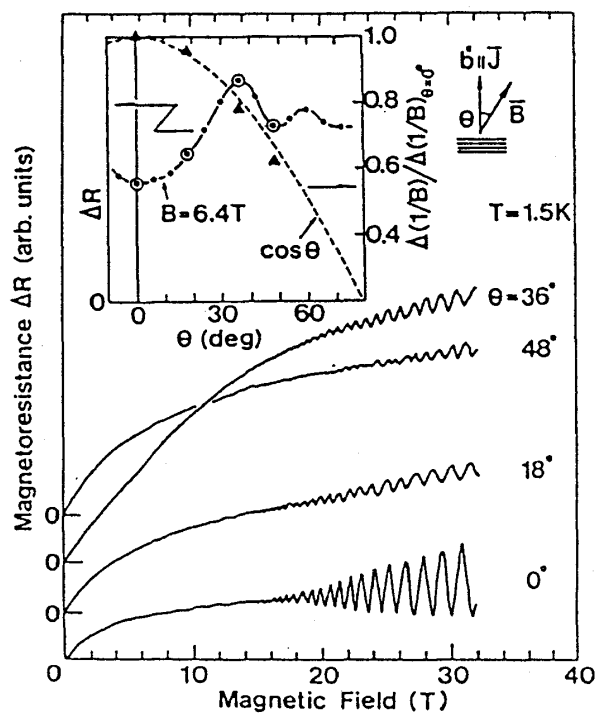


図 27

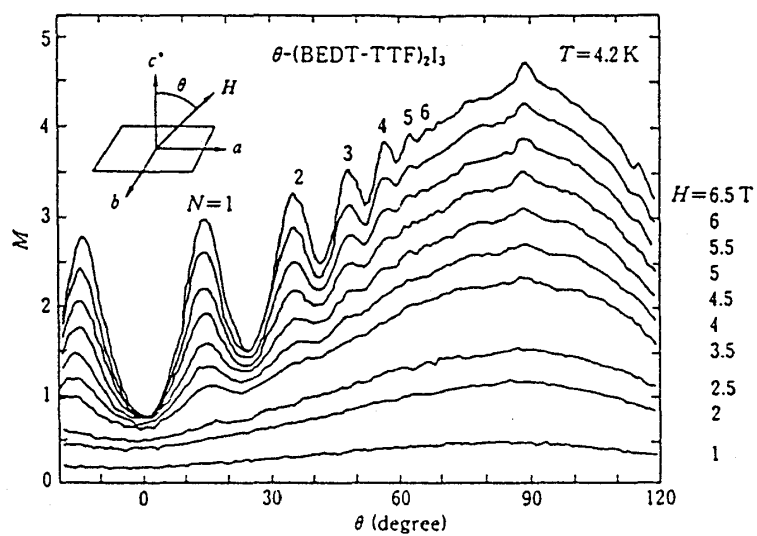


図 28



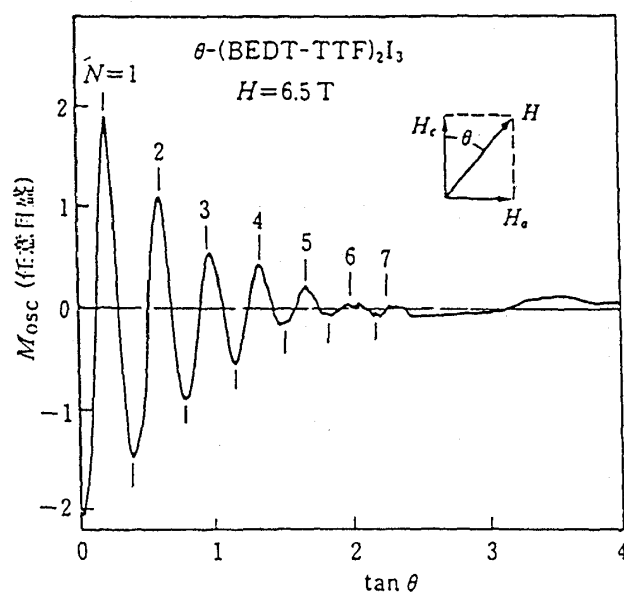


図 29

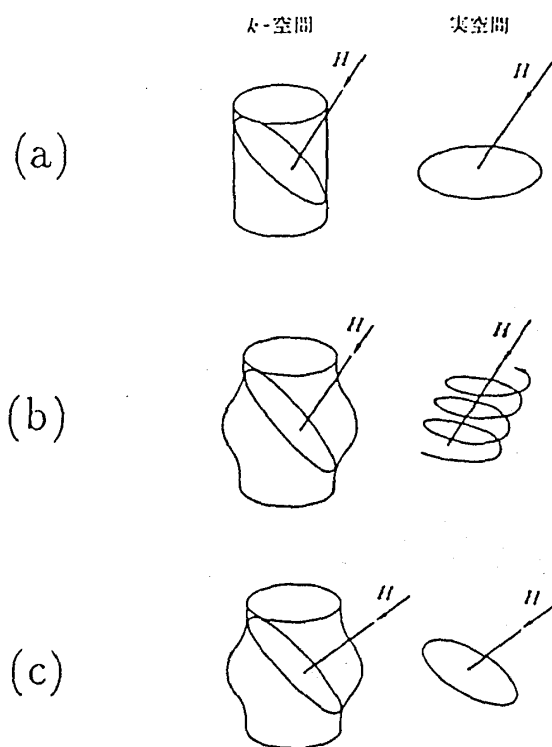


図 30

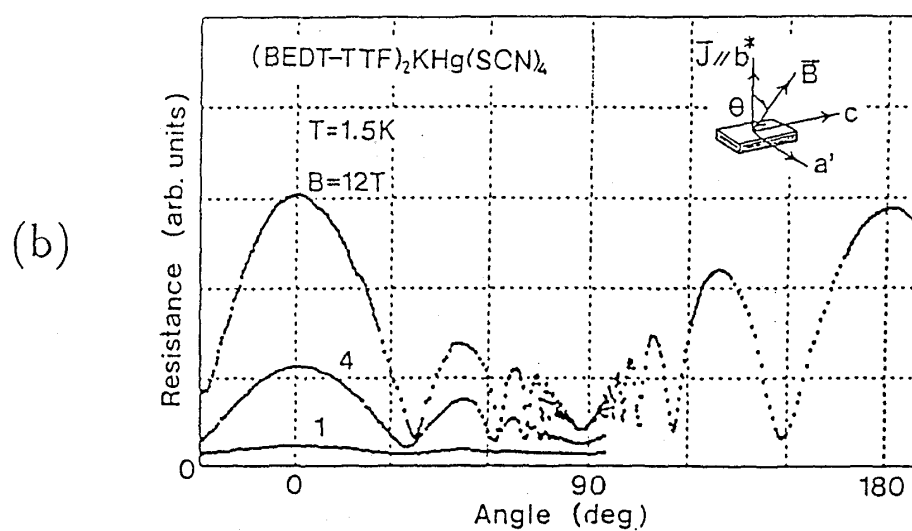
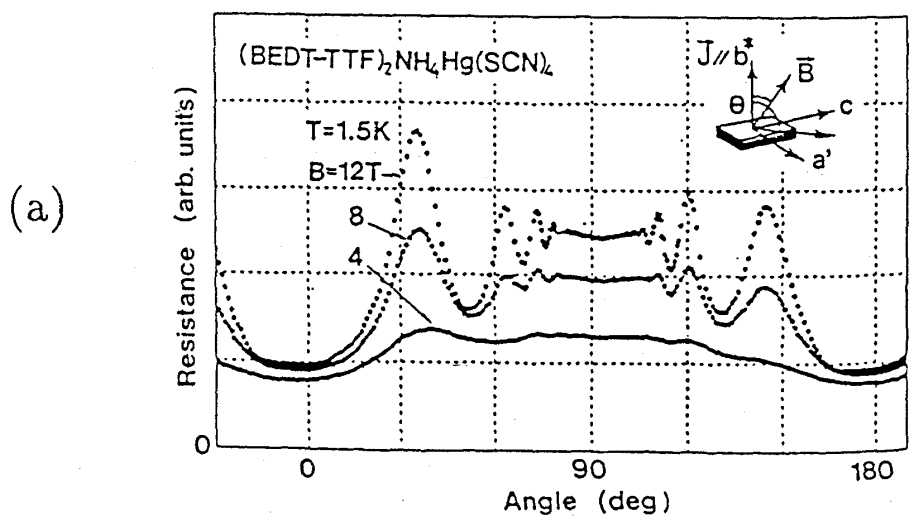


図 31

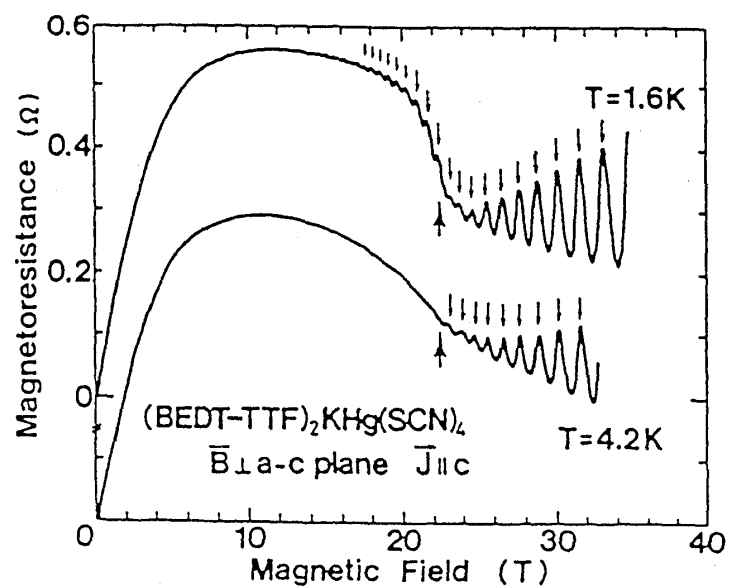


図 32

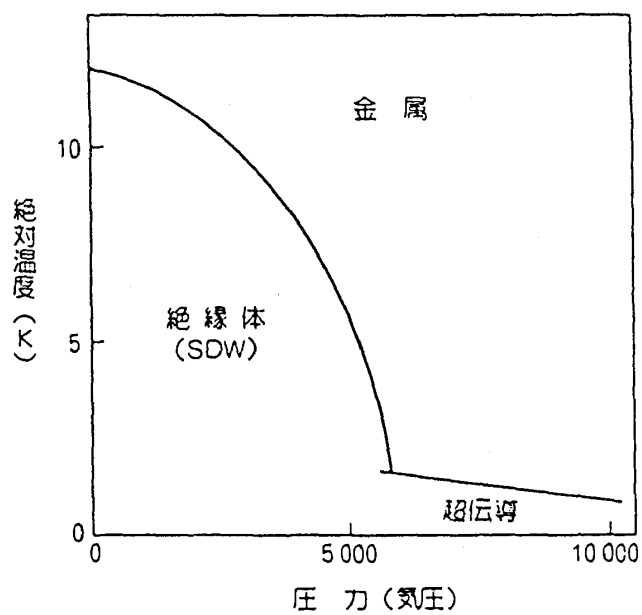


図 33

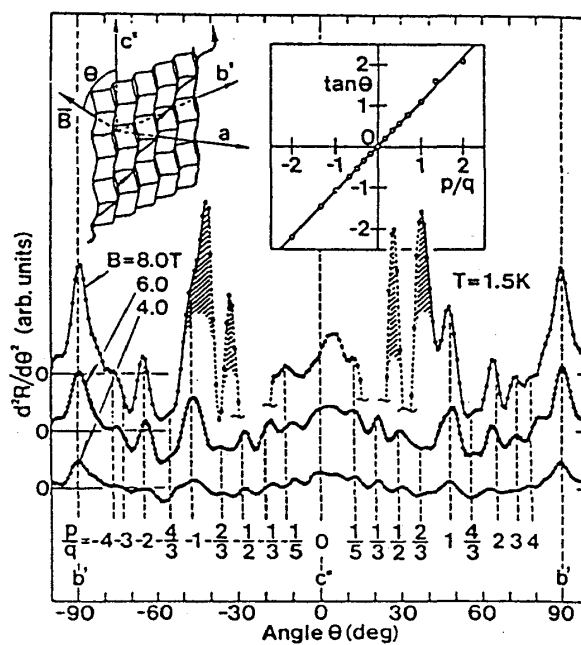


図 34

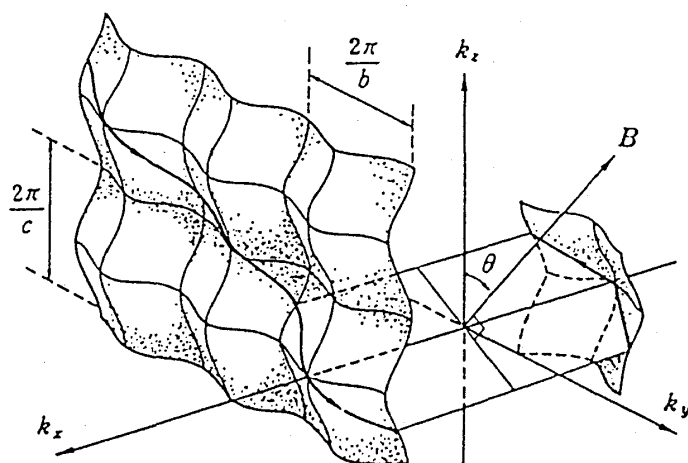


図 35

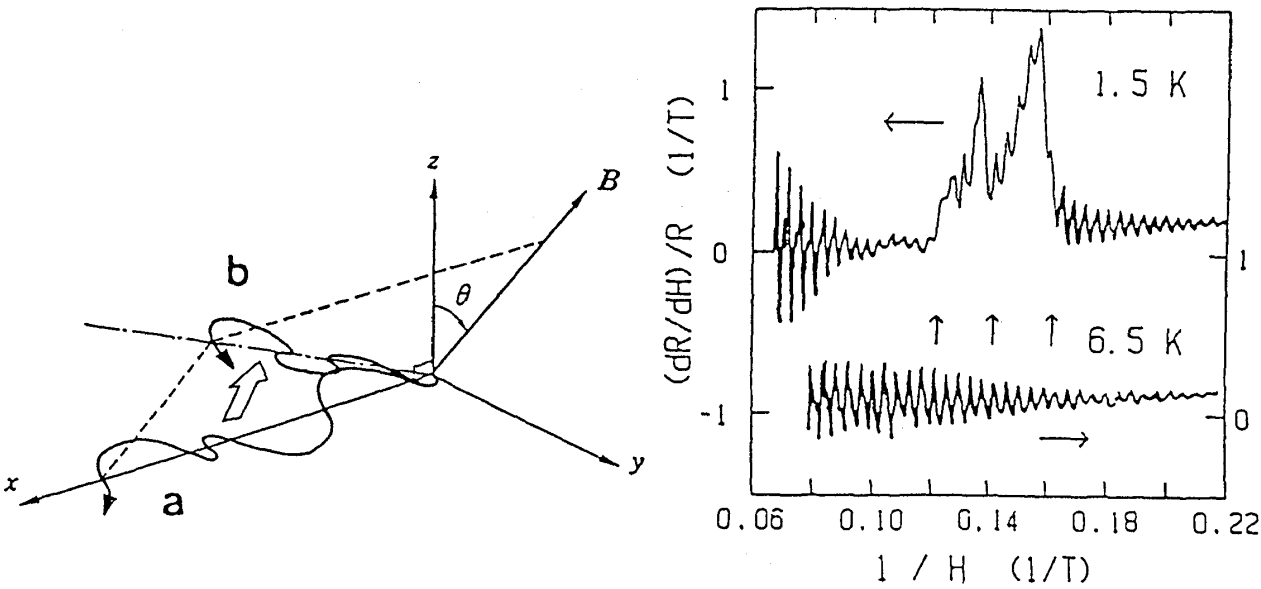


図 36

図 37

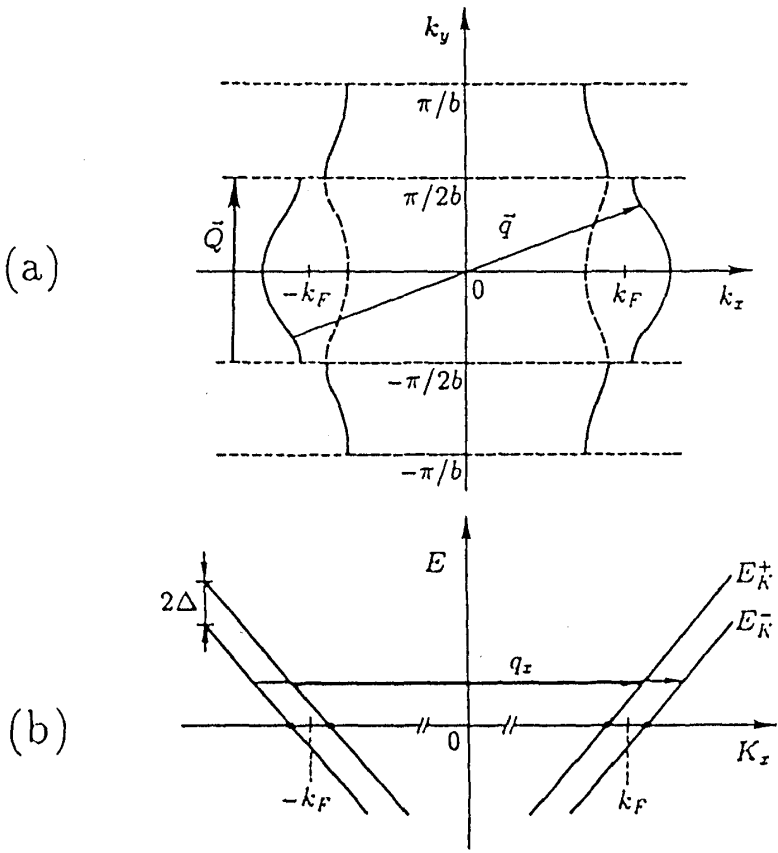


図 38

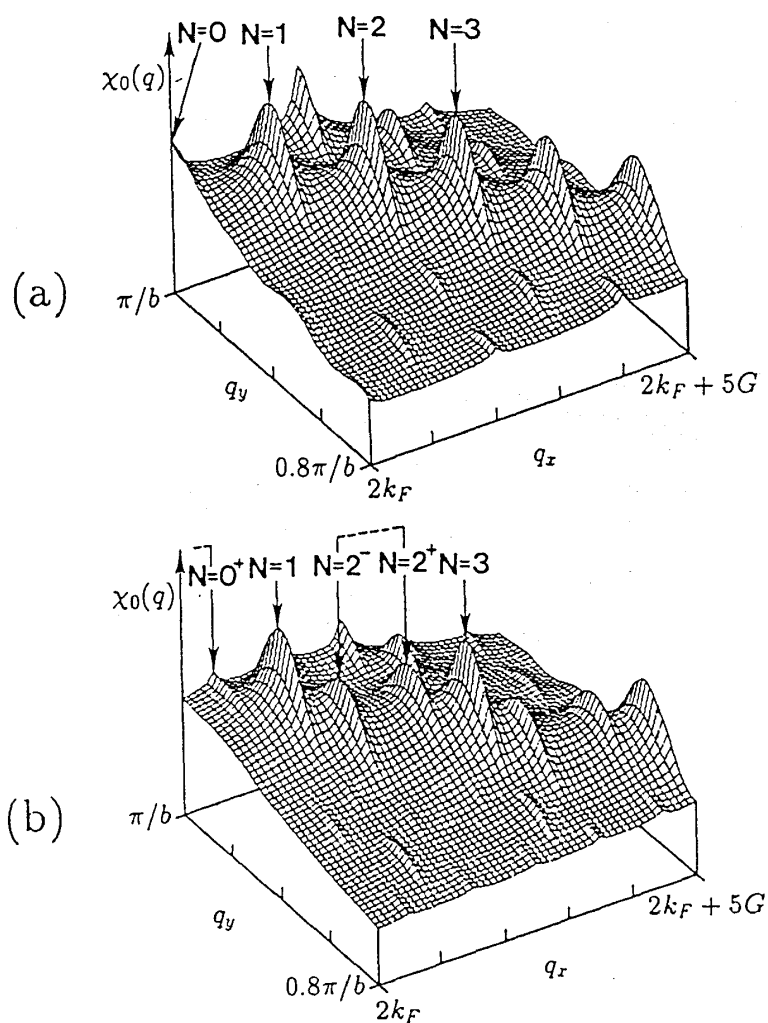


図 39

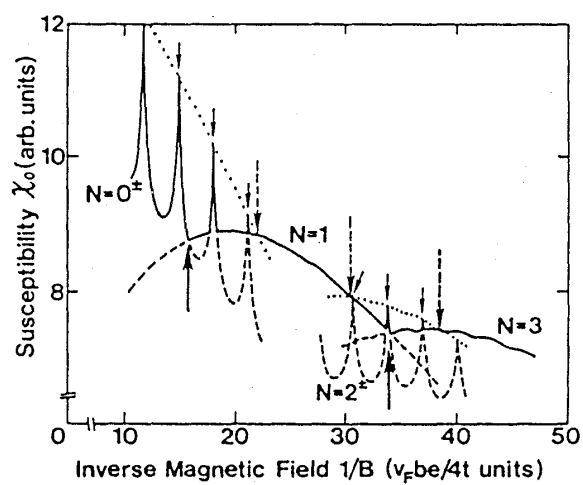


図 40

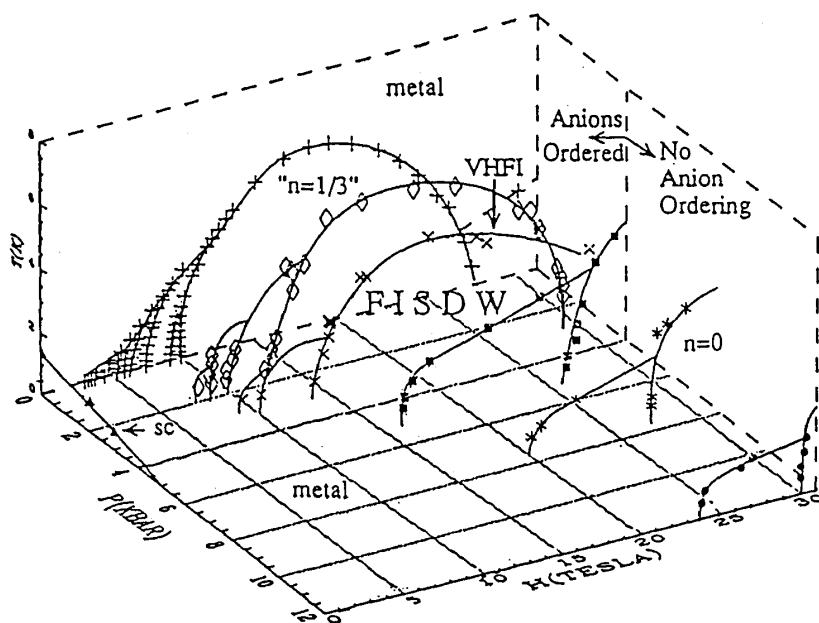


図 41

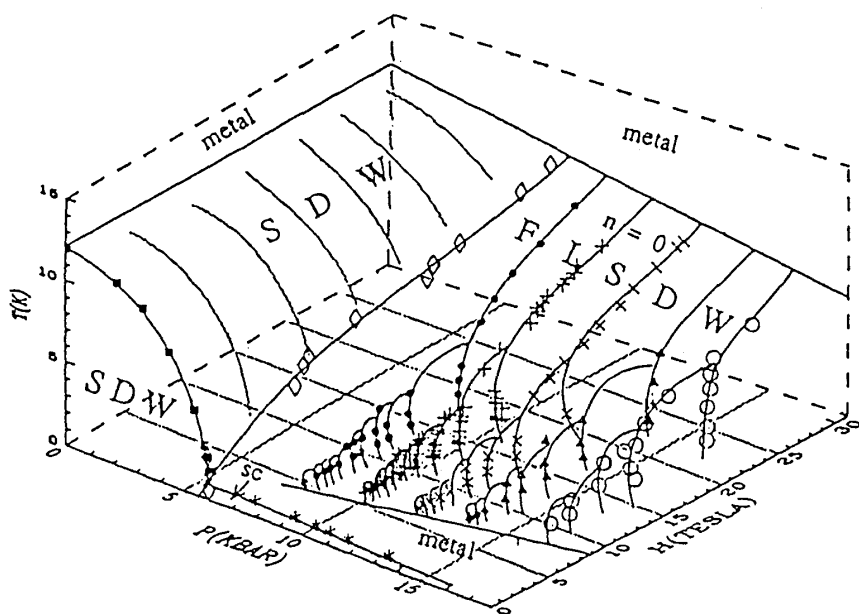


図 42